

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07122412 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 05 . 95**

(51) Int. Cl.

H01F 1/053
C22C 33/02
C22C 38/00
C22C 38/10
H01F 1/08

(21) Application number: **05262225**

(22) Date of filing: **20 . 10 . 93**

(71) Applicant: **FUJI ELELCTROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HAYASHI TOMOYUKI**
KIYOMIYA TERUO
MATSUI KAZUO

(54) **RARE EARTH QUENCHED MAGNET, BONDED
MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract

PURPOSE: To enhance the magnetic characteristics by a method wherein a rare earth quenched magnet is manufactured by adding proper quantity of C, C+T, Cu+T, C+Cu+T (T: transition metal) to a R-Fe-B base permanent magnet.

CONSTITUTION: The title rare earth quenched magnet is manufactured by rapidly quenching a mixed soluble material represented by the following formulas, i.e., $RXFe_{100-X}Y.ZBYCZ$ or $RX(Fe_1.WCoW)_{100-X}Y.ZBYCZ$ or

$RXFe_{100-X}Y.ZABYCZTA$ (where R: one or exceeding two kinds of rare earth elements including y, T: one or exceeding two kinds out of Hf, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn) while $6 \leq X \leq 14$, $2 \leq Y \leq 15$, $0.1 \leq Z \leq 5$, $0.1 \leq A \leq 5$. Through these procedures, C, Cu, T are added to a rare earth, Fe, boron base permagnet magnet so that the title rare earth quenched magnet, bonded magnet having high magnetic characteristics and high corrosion resistance and the manufacturing method thereof may be developed even in the composition containing less added quantity of the rare earth element.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-122412

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/053

C 2 2 C 33/02

38/00

J

3 0 3 D

H 0 1 F 1/ 04

H

1/ 08

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 45 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-262225

(22)出願日

平成5年(1993)10月20日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 林 智幸

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 清宮 照夫

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 松井 一雄

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 守弘

(54)【発明の名称】 希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法

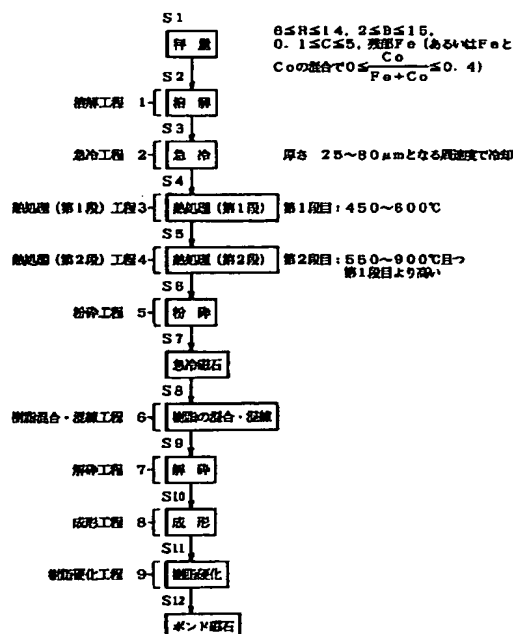
(57)【要約】

【目的】 本発明は、 $R-Fe(Co)-B$ 系にC、Cu、Tを添加した希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法に関し、Rが $Nd_2Fe_{14}B_6$ 化学量論組成

(11.76at%Nd)よりも少ない組成領域においても高磁気特性が得られ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られ厚みのある急冷リボン薄帯の製造を実現し、更に高特性のボンド磁石を実現することを目的とする。

【構成】 $R-Fe(Co)-B$ 系にC、C+T、Cu+T、C+Cu+Tを適量添加して急冷し、Rの添加量を6~14at%と少なくした希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法である。

本発明の1実施例組成図
($R-Fe(Co)-B-C$)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_xFe_{100-x-y-z}BrCz$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項2】 $R_x(Fe_{1-w}Co_w)_{100-x-y-z}BrCz$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項3】 $R_xFe_{100-x-y-z-A}BrCzTA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項4】 $R_x(Fe_{1-w}Co_w)_{100-x-y-z-A}BrCzTA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項5】 $R_xFe_{100-x-y-zz-A}BrCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項6】 $R_x(Fe_{1-w}Co_w)_{100-x-y-zz-A}BrCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項7】 $R_xFe_{100-x-y-z-zz-A}BrCzCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項8】 $R_x(Fe_{1-w}Co_w)_{100-x-y-z-zz-A}BrCzCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上)

からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を高速急冷して作成した希土類急冷磁石。

【請求項9】 高速急冷したリボン薄帯の厚みを $25 \mu m \sim 80 \mu m$ とした請求項1から請求項8記載の希土類急冷磁石。

【請求項10】 請求項1から請求項9によって作成した希土類急冷磁石について、 $450 \sim 600^\circ C$ の第1段目の熱処理工程(3)と、

$550 \sim 900^\circ C$ 、かつ第1段目よりも高い温度の第2段目の熱処理工程(4)とによって熱処理を行い、希土類急冷磁石を製造する製造方法。

【請求項11】 請求項1から請求項10によって作成(製造)した希土類急冷磁石の粉体を樹脂で結合したボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $R-Fe(Co)-B$ 系にC、C+T、Cu+T、C+Cu+T添加した混合溶解物を急速冷却して作成した希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法であって、希土類(R)、鉄(コバルト)、ホウ素系(B系)の永久磁石にC、Cu、Tを添加して希土類添加量の少ない組成でも高磁気特性、高耐蝕性を有する希土類急冷磁石、ボンド磁石およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 $R-Fe-B$ 系の永久磁石は、粉末冶金的手法により作製する焼結法、鑄造合金を熱間加工後に熱処理して作製する鑄造法、および溶解状態から急冷して極めて微細な構造をもつように固化する急冷法がある。

【0003】 これらのなかで急冷法は、溶解-高速急冷-粗粉砕-(冷間プレス)(温間プレス)-磁石という工程で行われ、他の方法に比べて工程が簡素化される利点がある。また、これら磁石粉体を樹脂で結合させるボンド磁石はステッピングモータなどのリング磁石として使用されており、近年の電気機器の発展に伴い、ボンド磁石の高特性化が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述した急冷法により得られる永久磁石も、基本的には $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相とする、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 程度の $R_2Fe_{14}B$ 微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定するピンニング磁石となっている。

【0005】 保磁力発生機構が焼結磁石や鍛造磁石とは異なるにもかかわらず、実用化されている急冷磁石の希土類添加量は $R=13\%$ であり、若干主相のそれよりも多くなっている。Rの添加量が 12% 未満になると保磁

力 iH_c が急激に劣化する。特開昭59-64739号公報には、 $R=10\%$ になると iH_c が6KOe以下になることが示されている。尚、本明細書中では、%は全て「at%（原子%）」で表記する。ここで、at%は原子数の比率を表すものである。

【0006】焼結法、鍛造法、急冷法を問わず、いずれの方法においても、従来の $R-Fe-B$ 系永久磁石合金は、希土類元素の添加量が12%未満では保磁力 iH_c が急激に低下するという問題があった。

【0007】 $R-Fe-B$ 系ボンド磁石用粉体として実用化されているものは、現在この急冷法により作成される等方性 $Nd-Fe-B$ 系急冷粉体、この粉体を温間加工により塑性加工してなる異方性磁石粉体がある。なかでも等方性 $Nd-Fe-B$ 系急冷粉体を用いたボンド磁石は、薄肉形状のリング磁石を加工および磁場配向無しでできることにより量産に向いており、その需要は多い。近年の電気機器の高性能化に伴いこれらボンド磁石のより高特性化が望まれ、この等方性 $R-Fe(Co)-B$ 系急冷磁石の高特性化が望まれている。

【0008】また、 $R-Fe-B$ 系急冷薄帯において厚みのあるリボンは高速急冷する際のロール周速度を低下することで得られるが、あまり低くしすぎると磁気特性が劣化してしまうため、高特性で厚みをだすためにはせいぜい20m/sは必要があり、その厚みも30 μm が限界であった。特開昭59-64739号公報において高特性が得られている $Nd13.5at\%$ でも高特性が得られる急冷速度は20m/s以上である。また、磁気特性が急冷速度に敏感であるため、高特性が得られる最低周速度で急冷すると量産時に磁気特性のバラツキが生じやすい。ある程度の周速度以上で急冷してその後の熱処理でアモルファス相から硬質磁性相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を微細に析出させることが量産時には必要となる。そのためリボン厚みは20~30 μm が限界であって、これ以上の厚いものが得られないという問題があった。

【0009】本発明は、これらの問題を解決するため、 $R-Fe-B$ 系急冷磁石において、 C 、 $C+T$ 、 $Cu+T$ 、 $C+Cu+T$ などを適量添加して急冷磁石を作成し、 R が $Nd_2Fe_{14}B$ 化学量論組成(11.76at%Nd)よりも少ない組成領域においても高磁気特性が得られ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られ厚みのある急冷リボン薄帯の製造を実現し、更に高特性のボンド磁石を実現することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】図1、図11、図23、図35を参照して課題を解決するための手段を説明する。

【0011】図1、図11、図23、図35において、急冷工程2は、 $R-Fe(Co)-B-C$ 、 $R-Fe(Co)-B-C-T$ 、 $R-Fe(Co)-B-Cu-$

T 、 $R-Fe(Co)-B-C-Cu-T$ の所定割合の混合溶解物を厚さ25~80 μm となる周速度で高速冷却する工程である。

【0012】熱処理（第1段）工程3は、高速冷却した希土類急冷磁石を450~600°Cの第1段目の熱処理を行なう工程である。熱処理（第2段）工程4は、熱処理（第1段）工程3によって熱処理した後、更に第1段より高く、550~900°Cの第2段目の熱処理を行なう工程である。

10 【0013】樹脂混合・混練工程6は、希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練する工程である。樹脂硬化工程9は、樹脂を混合・混練した混練物を成形したものを硬化させて、ボンド磁石を生成する工程である。

【0014】

【作用】本発明は、図1、図11、図23、図35に示すように、 $R_xFe_{100-x-y-z}BrCz$ （但し、 R は Y を包含する希土類元素の1種あるいは2種以上）からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、

20 希土類急冷磁石を作成するようにしている。
【0015】また、 $R_xFe_{100-x-y-z-A}BrCzTA$ （但し、 R は Y を包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、 T は Hf 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn の1種あるいは2種以上）からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq T \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

30 【0016】また、 $R_xFe_{100-x-y-zz-A}BrCu_{zz}TA$ （但し、 R は Y を包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、 T は Hf 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn の1種あるいは2種以上）からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

40 【0017】また、 $R_xFe_{100-x-y-z-zz-A}BrCzCu_{zz}TA$ （但し、 R は Y を包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、 T は Hf 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn の1種あるいは2種以上）からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

50 【0018】ここで、 R の値 X は6at%未満では iH_c が5kOe未満となって実用上好ましくなく、14at%を越えると C 添加による保磁力増加の効果が見られなく、6~14at%がよい。 B の値 Y は2at%未満および15at%を越えると iH_c が5kOe未満となり、実用上好ましくなく、2~15at%がよい。 C の

値Zは0.1at%未満でその効果が見られず、5at%を越えるとiHcが5kOe未満となり実用上好ましくなく、0.1~5at%がよい。Cuの値ZZは0.1at%未満でその効果が見られず、5at%を越えるとiHcが5kOe未満となり実用上好ましくなく、0.1~5at%がよい。また、Tの値Aは0.1at%未満ではその効果が見られず、5at%を越えるとiHcが5kOe未満となり実用上好ましくなく、0.1~5at%がよい。

【0019】また、 $R_x(Fe_{1-x}Co_w)_{100-x-y-z}BrC_z$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0020】また、 $R_x(Fe_{1-x}Co_w)_{100-x-y-z}AB_rC_zTA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0021】また、 $R_x(Fe_{1-x}Co_w)_{100-x-y-zz}AB_rCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0022】また、 $R_x(Fe_{1-x}Co_w)_{100-x-y-z-zz}AB_rC_zCu_{zz}TA$ (但し、RはYを包含する希土類元素の1種あるいは2種以上、TはHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上) からなる一般式で表され、 $6 \leq X \leq 14$ 、 $2 \leq Y \leq 15$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0.1 \leq Z \leq 5$ 、 $0 \leq W \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq A \leq 5$ の混合溶解物を急冷工程2によって高速急冷し、希土類急冷磁石を作成するようにしている。

【0023】ここで、更に、FeをCoで置換することでキュリー温度が改良されて温度特性が向上する。置換量Wは、0.4まで置換することができる。0.4を越えても磁気特性は十分得られるがコスト高を招いてしまう。

【0024】また、急冷工程2によって、リボン形態の厚みを25~80 μ mとなる周速度で、混合溶解物を流し込みながら急冷冷却するようにしている。ここで、25~80 μ mと厚くしても本願組成物の場合には十分な磁気特性が得られ、しかも厚みのあるリボン薄帯を粉砕

して得られる粉体をボンド磁石に形成したときに充填性に優れ高特性のボンド磁石ができると共に圧縮形成時に粉体の剛性が強く破断が少なく腐食を少なくでき、しかも組成中に酸化し易いR量が少ないことと相まって耐蝕性に優れる。

【0025】また、熱処理(第1段)工程3によって、作成した希土類急冷磁石について450~600°Cの第1段目の熱処理を行い、熱処理工程(第2段)工程4によって、続いて550~900°Cかつ第1段目よりも高い温度の第2段目の熱処理を行い、更に特性の良好な希土類急冷磁石を製造するようにしている。

【0026】また、高速急冷した後、第1段目の熱処理と第2段目の熱処理および粉砕し、生成した希土類急冷磁石の粉体を樹脂で結合してボンド磁石を作成するようにしている。

【0027】従って、R-Fe-B系急冷磁石において、C、C+T、Cu+T、C+Cu+Tなどを適量添加して希土類急冷磁石を作成し、RがNd₂Fe₁₄B化学量論組成(11.76%Nd)よりも少ない6~11at%の組成領域においても高磁気特性が得られ、化学量論組成(11.76%Nd)よりも多い12~14at%の組成領域においてもiHcをより増大させ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られ厚みのある急冷リボン薄帯の希土類急冷磁石の製造を可能にすると共に、更に樹脂を混練して硬化し、高特性かつ高耐蝕性のボンド磁石を製造することが可能となる。

【0028】

【実施例】(1) 図1から図10を用い、R-Fe(Co)-B系にCを適量添加した場合の概念および実施例について順次詳細に説明する。

【0029】(1-1) 概念の説明：溶融合金を直接急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μ m程度のR₂Fe₁₄B微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe(Co)-B系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素(R)の添加量が少ない12at%未満の組成領域であっても、特にCを添加した場合、等方性の高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石が製造できることを本発明者は見いだした。

【0030】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1段目の熱処理によりR₂Fe₁₄B結晶の核を形成し、第2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御することにより、第2段目のみの1段熱処理よりも磁気特性、特に(BH)maxをより向上させることができ

た。ここで、第2段目の熱処理のみでもほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕した後に熱処理を施してもよい。

【0031】また、本発明の組成では急冷速度にあまり影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯の厚みが10~80 μ mであった。また、25~80 μ mと厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成すると、従来の25 μ m程度の厚みリボン薄帯を粉砕して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

【0032】(1-2) 図1から図10を用い、R-Fe(Co)-B系にCを添加した場合の実験例の詳細説明：図1は、本発明の1実施例構成図(R-Fe(Co)-B-C)を示す。

【0033】図1において、S1は、秤量を行なう。これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、Fe(Co)の秤量を行う。

- ・6at% \leq R \leq 14at%
- ・2at% \leq B \leq 15at%
- ・0.1at% \leq C \leq 5at%
- ・残部Fe(あるいはFeとCoの混合で0 \leq Co/(Fe+Co) \leq 0.4)

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0034】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが25~80 μ mのリボン薄帯を生成する(急冷工程2によって行なう)。

【0035】S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、450~600 $^{\circ}$ Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を形成させるものである。

【0036】S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、550~900 $^{\circ}$ Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を成長させて

最適粒径に制御するものである。

【0037】S6は、粉砕する。これは、S4、S5で熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕してからS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0038】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これは、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0039】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成形する(成形工程8によって行なう)。

【0040】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

【0041】以上のように、R-Fe(Co)-B系にCを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作成する。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石を製造する。これらにより、R量が14at%以下のC添加無しに比し、本発明はC添加してR量が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを可能とし、R量が12~14at%においてもiHcをより増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25~80 μ mの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)(あるいは熱処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なく酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉砕して粉体を成形しているために成形時に破断面が現れる割合が少なく耐蝕性に優れたボンド磁石を製造できた。以下図2から図10の実験例を用いて具体的に順次説明する。

【0042】図2は、本発明の実験例(Nd)を示す。これは、Ndの添加量を変化させたNd_xFe_{92-x}B₆C₂(5 \leq X \leq 15)なる組成の混合物をアーク溶解し、このアーク溶解した溶解物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を

真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力*i*H_c (kOe)、最大エネルギー積 (BH) max (MGOe) を測定した。比較例は、Cを添加しない組成Nd₁₀Fe_{94-X}B₆ (5 ≤ X ≤ 15) について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填してVSMで測定した。

【0043】図2から、Cの添加により、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁力*i*H_cが得られ、最大エネルギー積 (BH) maxもC添加なしに比して増加していることが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力*i*H_cが向上していることが判明し、14at%を超えた組成ではC添加による保磁力*i*H_cの増加が見られなくなることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満では保磁力*i*H_cが5kOe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判明した。

【0044】以上の実験事実からNd添加量は、6~14at%が適当と判明した。図3は、本発明の実験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{88-Y}BrC₂ (1 ≤ Y ≤ 16) なる組成の混合物を図2と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0045】図3から、Cの添加により、Bの添加量が2~15at%の範囲で、保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxが、比較例のC添加無しに比し、大幅に増加していることが判明した。また、Cの代わりにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxの向上は得られないことも判明した。

【0046】以上の実験事実からB添加量は、2~15at%が適当と判明した。図4は、本発明の実験例(C)を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{84-Z}B₆C₂ (0.05 ≤ Z ≤ 6) なる組成の混合物を図2と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0047】図4から、Cの添加量0.1at%未満では保磁力*i*H_cが5kOe以下未満と小さく、0.1at%以上でその効果が現れ、保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxがともに増加することが判明した。そして、5at%を超えると保磁力*i*H_cが急激に低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。

【0048】以上の実験事実からC添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図5は、本発明の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNd₁₀(Fe_{1-W}Co_W)₈₂B₆C₂ (0 ≤ W ≤ 0.5) なる組成の混合物を図2と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0049】図5から、Cの添加により、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な保磁力*i*H_c、最

大エネルギー積 (BH) maxが得られ、FeをCoで置換できると判明した。Coの置換量Wが0.4を超えても保磁力*i*H_cは実用上十分な値が得られるがコスト高を招く。このCo添加してFeと置換することにより、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向上する。

【0050】以上の実験事実からCo置換量Wは0~0.4が適当と判明した。図6は、本発明の実験例(熱処理)を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₂B₆C₂なる組成の混合物をアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はC添加なしのNd₁₀Fe₈₄B₆組成の磁気特性を示す。

【0051】図6の(a)から、Cの添加により、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した方が、比較例1の①の2段目の熱処理のみの1段熱処理を施したものより、最大エネルギー積 (BH) maxが増大していることが判明する。この際、比較例2を参照して判明するように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低温、および600°Cより高温となると、最大エネルギー積 (BH) maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低温、および900°Cより高温となると、最大エネルギー積 (BH) maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。更に、C添加無しの比較例2より、C添加なしの場合には最大エネルギー積 (BH) maxの本発明のような大きな値が得られないことが判明した。また、比較例1の①から、第2段目の熱処理のみでも比較例2のC添加なしに比較し十分高い最大エネルギー積 (BH) maxの値を得られることも判明した。

【0052】以上の実験事実からC添加し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理のみを施しても十分高い最大エネルギー積 (BH) maxの値が得られることも判明した。

【0053】図6の(b)は、図6の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図6の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図6の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図6の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再

11

度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0054】図7は、本発明の実験例（組成）を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図6と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性（保磁力*i*Hc、最大エネルギー積（BH）*max*）である。比較例はC添加なしの場合の磁気特性（保磁力*i*Hc、最大エネルギー積（BH）*max*）を示す（尚、熱処理は本発明と同様にして行った）。

【0055】図7から、Cの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示した従来のC添加なしの比較例と比較し、保磁力*i*Hcおよび最大エネルギー積（BH）*max*が増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図7に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0056】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても、C添加により、添加無しに比較し、保磁力*i*Hc、最大エネルギー積（BH）*max*が向上し、効果があることが判明した。

【0057】図8は、本発明の実験例（リボン厚み）を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₂B₆C₂の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリボン厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性（保磁力*i*Hc、最大エネルギー積（BH）*max*）を測定したものである。比較例1は、C無しのNd₁₀Fe₈₄B₆組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C無しのNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

【0058】図8から、Cの添加により、80μmの厚みで実用上十分な磁気特性（保磁力*i*Hc、最大エネルギー積（BH）*max*）が得られることが判明した。80μmの厚みを越えると、保磁力*i*Hcが5kOeを下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、Cなしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では25μmの厚みを越えると、当該25μmの厚みの磁気特性（最大エネルギー積（BH）*max*）に比べて急激に減少し、30%以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、80μmの厚みでも20%以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

【0059】以上の実験事実からC添加し、リボン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却することが適当と

12

判明した。但し、25μm未満においても実用上十分な磁気特性は得られる。

【0060】図9は、本発明の実験例（ボンド磁石）を示す。これは、図8の本発明で得られたリボン薄帯を53~500μm程度の粒径に粉碎し、この粉体に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス（固形分で50%溶液）を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μm以下のペレットとした。このペレットを金型に充填して成形圧力6t/cm²で成形した。成形体の形状は、外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体を150°C、1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が100%充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で示す。

【0061】図9から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性（最大エネルギー積（BH）*max*）も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが80μmを越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来のC添加なしのNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆組成の参考例やNd₁₀Fe₈₄B₆組成の比較例の場合には、25μmの厚みを境に、厚みが増すと磁気特性（最大エネルギー積（BH）*max*）が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。

【0062】以上の実験事実からC添加し、リボン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25μm未満でも実用上十分な磁気特性は得られる。

【0063】図10は、本発明の実験例（高温、高湿試験）を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₂B₆C₂の組成の溶解物を急冷しリボン厚み50、25μmとし、1段目500°C、30分間、2段目700°C、30分間の2段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、80°C、95%RHの高温・高湿環境下で、120、240、480時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来のCなしのNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆の組成のものである。

【0064】図10から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

【0065】（2） 図11から図22を用い、R-F

13

e (Co) - B系にC + Tを適量添加した場合の概念および実験例について順次詳細に説明する。ここで、T (遷移金属元素) はHf、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mnの1種あるいは2種以上を表す。

【0066】(2-1) 概念の説明：溶融合金を直接急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μm程度のR₂Fe₁₄B微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られるR-Fe (Co) - B系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素(R)の添加量が少ない12at%未満の組成領域であっても、特にC、T (遷移金属元素) を添加した場合、実用上十分な高い保磁力iH_c、高い最大エネルギー積(BH)_{max}を示す永久磁石が製造できることを本発明者は見いだした。

【0067】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第1段目の熱処理によりR₂Fe₁₄B結晶の核を形成し、第2段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御することにより、第2段目の熱処理のみの1段熱処理よりも磁気特性、特に(BH)_{max}をより向上させることができた。ここで、第2段目の熱処理のみの1段熱処理でもほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉碎して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉碎した後に熱処理を施してもよい。

【0068】また、本発明の組成では急冷速度にあまり影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯の厚みが10~80 μmであった。また、25~80 μmと厚いリボン薄帯を所望形状に粉碎して得られた粉体は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成すると、従来の25 μm程度の厚みリボン薄帯を粉碎して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

【0069】(2-2) 図11から図22を用い、R-Fe (Co) - B系にC + Tを添加した場合の実験例の詳細説明：図11は、本発明の他の実施例構成図(R-Fe (Co) - B-C-T)を示す。

【0070】図11において、S1は、秤量を行なう。これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、T、Fe (Co)の秤量を行う。

・6at% ≤ R ≤ 14at%

14

・2at% ≤ B ≤ 15at%

・0.1at% ≤ C ≤ 5at%

・0.1at% ≤ T ≤ 5at%

・残部Fe (あるいはFeとCoの混合で0 ≤ Co / (Fe + Co) ≤ 0.4)

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0071】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば2~25 m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6 mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1 Kg/cm²で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが25~80 μmのリボン薄帯を生成する(急冷工程2によって行なう)。

【0072】S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、450~600 °Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を形成させるものである。

【0073】S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、550~900 °Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を成長させて最適粒径に制御するものである。

【0074】S6は、粉碎する。これは、S4、S5で熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉碎する(粉碎工程5によって行なう)。ここでは、S4、S5の熱処理を施してからS6の粉碎したが、粉碎してからS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0075】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これは、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0076】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成形する(成形工程8によって行なう)。

【0077】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

【0078】以上のように、R-Fe (Co) - B系にC + Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1

段)、熱処理(第2段)、粉碎して急冷磁石を作成する。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石を製造する。これらにより、R量が14at%以下の(C+T)添加無しに比し、本発明は(C+T)を添加してR量が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを可能とし、R量が12~14at%においてもiHcをより増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25~80μmの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)(あるいは熱処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なく酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉碎して粉体を成形しているために成形時に破断面が現れる割合が少なく耐蝕性に優れたボンド磁石を製造できた。以下図12から図22の他の実験例を用いて具体的に順次説明する。

【0079】図12は、本発明の他の実験例(Nd)を示す。これは、Ndの添加量を変化させたNd_xFe_{90-x}B₆C₂Hf₂(5≤x≤15)なる組成の混合物をアーク溶解し、このアーク溶解した熔融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力iHc(kOe)、最大エネルギー積(BH)_{max}(MGOe)を測定した。比較例は、C+Hfを添加しない組成Nd_xFe_{94-x}B₆(5≤x≤15)について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填してVSMで測定した。

【0080】図12から、C+Hfの同時添加により、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁力iHcが得られ、最大エネルギー積(BH)_{max}もC+Hfの添加なしに比して増加していることが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力iHcが向上していることが判明し、14at%を越えた組成ではC+Hfの添加による保磁力iHcの増加が見られなくなることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満では保磁力iHcが5kOe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判明した。

【0081】以上の実験事実からNd添加量は、6~14at%が適当と判明した。図13は、本発明の他の実験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{86-y}B_yC₂Hf₂(1≤y≤16)なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特

性を図示する。

【0082】図13から、C+Hfの添加により、Bの添加量が2~15at%の範囲で、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max}が、比較例のC+Hf添加無しに比し、大幅に増加していることが判明した。また、C+Hfの変わりにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max}の向上は得られないことも判明した。

【0083】以上の実験事実からB添加量は、2~15at%が適当と判明した。図14は、本発明の他の実験例(C)を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{82-z}B₆C₂Hf₂(0≤z≤6)なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0084】図14から、Cの添加量0.1at%未満では保磁力iHcが5kOe以下未満と小さく、0.1at%以上でその効果が現れ、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max}がともに増加することが判明した。そして、5at%を越えると保磁力iHcが急激に低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。また、Hf添加(C=0at%のとき)の①は、図12の②のNdの10at%のC+Hfなしの場合と比べ、保磁力iHcが増加する効果があるが、更にC+Hfの同時添加により、①'により大幅に保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max}が増加することが判明する。

【0085】以上の実験事実からCの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図15は、本発明の他の実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{82-A}B₆C₂Hf_A(0≤A≤6)なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0086】図15から、Hfの添加量が5at%を越えると保磁力iHcが5kOe未満となり実用上好ましくない。0.1~5at%の範囲で保磁力iHcが増加することが判明する。また、Hfの添加なしのCの添加のみでも保磁力iHcの増加の効果があり、C+Hfの同時添加により、更に保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max}が増大する効果があることが判明する(図14の①のHfのみの添加参照)。

【0087】以上の実験事実からHfの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図16は、本発明の他の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNd₁₀Fe₈₀B₆C₂T₂(TはTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0088】図16から、2at%のTの種類が変わると、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)_{max})も変わるが、いずれの種類のTでも十分良好な磁気特性を得ることができると判明した。

17

【0089】以上の実験事実からTのいずれの種類であってもTの添加量は、図15のHfと同じ0.1~5at%が適当と推測できる。図17は、本発明の他の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNd₁₀(Fe_{1-x}Co_x)₈₀B₆C₂Hf₂(0≤W≤0.5)なる組成の混合物を図12と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0090】図17から、C+Hfの添加により、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが得られ、FeをCoで置換できると判明した。Coの置換量Wが0.4を越えても保磁力iHcは実用上十分な値が得られるがコスト高を招く。このCo添加してFeと置換することにより、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向上する。

【0091】以上の実験事実からCo置換量Wは、0~0.4が適当と判明した。図18は、本発明の他の実験例(熱処理)を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₀B₆C₂Hf₂なる組成の混合物をアーク溶解した熔融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はC+Hf添加なしのNd₁₀Fe₈₀B₆組成の磁気特性を示す。

【0092】図18の(a)から、C+Hfの添加により、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した方が、比較例1の③の2段目の熱処理のみの1段熱処理を施したものより最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。この際、比較例1を参照して判明するように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低温、および600°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低温、および900°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。更に、C+Hfの添加無しと比較例2により、C+Hf添加なしの場合には最大エネルギー積(BH)maxの本発明のような大きな値が得られないことが判明した。また、比較例1の③から、第2段目の熱処理のみでも比較例2のC+Hf添加無しに比較し、十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値を得られることも判明した。

【0093】以上の実験事実からC+Hf添加し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理

18

のみを施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値が得られることも判明した。

【0094】図18の(b)は、図18の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図18の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図18の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図18の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0095】図19は、本発明の他の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図18と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はC+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同様に行なった)。

【0096】図19から、C+Tの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても矢印で示した従来のC+T添加なしの比較例と比較し、保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図19に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0097】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても、C+T添加により添加無しに比較し、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが判明した。

【0098】図20は、本発明の他の実験例(リボン厚み)を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₀B₆C₂Hf₂の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリボン厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1はNd₁₀Fe₈₀B₆のC+Hf無しの組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C+Hf無しのNd量が多く高特性が得られる標準組成であるNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

【0099】図20から、C+Hfの添加により、80μmの厚みで実用上十分な磁気特性(保磁力iHc、最

大エネルギー積 (BH) max が得られることが判明した。80 μ m の厚みを越えると、保磁力 iHc が 5 kOe を下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、C+Hf なしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では 25 μ m の厚みを越えると、当該 25 μ m の厚みの磁気特性 (最大エネルギー積 (BH) max) に比べて急激に減少し、30 % 以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、80 μ m の厚みでも 20 % 以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

【0100】以上の実験事実から C+Hf 添加し、リボン厚さが 25 ~ 80 μ m となる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 μ m 未満の厚みでも高磁気特性は得られる。

【0101】図 21 は、本発明の他の実験例 (ボンド磁石) を示す。これは、図 20 の本発明で得られたリボン薄帯を 53 ~ 500 μ m 程度の粒径に粉碎し、この粉体に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス (固形分で 50 % 溶液) を 4 重量 % 添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させながら混合した。この混合物を解砕・篩別して 500 μ m 以下のペレットとした。このペレットを金型に充填して成形圧力 6 t/cm² で成形した。成形体の形状は、外径 10 mm、高さ 5 mm の円柱体とした。この成形体を 150 °C、1 時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が 100 % 充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で示す。

【0102】図 21 から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性 (最大エネルギー積 (BH) max) も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが 80 μ m を越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来の C+Hf 添加なしの Nd_{13.5}Fe_{80.5}B₆ 組成の参考例や Nd₁₀Fe₈₄B₆ 組成の比較例の場合には、25 μ m の厚みを境に、厚みが増すと磁気特性 (最大エネルギー積 (BH) max) が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。

【0103】以上の実験事実から C+Hf 添加し、リボン厚さが 25 ~ 80 μ m となる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 μ m 未満の厚みでも高磁気特性は得られる。

【0104】図 22 は、本発明の他の実験例 (高温、高湿試験) を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₀B₆C₂Hf₂ の組成の溶解物を急冷しリボン厚み 50、25 μ m とし、

1 段目 500 °C、30 分間、2 段目 700 °C、30 分間の 2 段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、80 °C、95 % RH の高温・高湿環境下で、120、240、480 時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来の C+Hf なしの Nd_{13.5}Fe_{80.5}B₆ の組成のものである。

【0105】図 22 から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易い R 添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

【0106】以上の図 11 から図 22 によって、R-F e (Co)-B 系に C と T (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn) を同時添加することにより、無添加、および C、T の単独添加に比較し、希土類元素 R の添加量の少なく (14 at % 以下) で高い保磁力 iHc を得ることができ、低コスト化を図ることができる。また、2 段熱処理により最大エネルギー積 (BH) max を向上させた実用上優れた永久磁石が得られる。また、低ローラ周速度で高磁気特性の厚いリボン薄帯 25 ~ 80 μ m を得ることができ、充填性を高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボンド磁石に持たせることができる。

【0107】(3) 図 23 から図 34 を用い、R-F e (Co)-B 系に Cu+T を適量添加した場合の概念および実験例について順次詳細に説明する。ここで、T (遷移金属元素) は Hf, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn の 1 種あるいは 2 種以上を表す。

【0108】(3-1) 概念の説明：溶融合金を直接急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01 ~ 1 μ m 程度の R₂Fe₁₄B 微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られる R-F e (Co)-B 系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素 (R) の添加量が少ない 12 at % 未満の組成領域であっても、特に Cu、T (遷移金属元素) を添加した場合、実用上十分な高い保磁力 iHc、高い最大エネルギー積 (BH) max を示す永久磁石が製造できることを本発明者は見いだした。

【0109】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第 1 段目の熱処理により R₂Fe₁₄B 結晶の核を形成し、第 2 段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御する

ことにより、第2段目の熱処理のみの1段熱処理よりも磁気特性、特に(BH)maxをより向上させることができた。ここで、第2段目の熱処理のみの1段熱処理でもほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕した後に熱処理を施してもよい。

【0110】また、本発明の組成では急冷速度にあまり影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯の厚みが10~80μmであった。また、25~80μmと厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成すると、従来の25μm程度の厚みリボン薄帯を粉砕して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易いR量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

【0111】(3-2) 図23から図34を用い、R-Fe(Co)-B系にCu+Tを添加した場合の実験例の詳細説明：図23は、本発明の他の実施例構成図(R-Fe(Co)-B-Cu-T)を示す。

【0112】図23において、S1は、秤量を行なう。これは、右側に記載した下記のようにR、B、Cu、T、Fe(Co)の秤量を行う。

- ・6at%≤R≤14at%
- ・2at%≤B≤15at%
- ・0.1at%≤Cu≤5at%
- ・0.1at%≤T≤5at%
- ・残部Fe(あるいはFeとCoの混合で0≤Co/(Fe+Co)≤0.4)

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0113】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが25~80μmのリボン薄帯を生成する(急冷工程2によって行なう)。

【0114】S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、450~600°Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を形成させるものである。

【0115】S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、550~900°Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の

熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を成長させて最適粒径に制御するものである。

【0116】S6は、粉砕する。これは、S4、S5で熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉砕する(粉砕工程5によって行なう)。ここでは、S4、S5の熱処理を施してからS6の粉砕したが、粉砕してからS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0117】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これは、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0118】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成形する(成形工程8によって行なう)。

【0119】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

【0120】以上のように、R-Fe(Co)-B系にCu+Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)、粉砕して急冷磁石を作成する。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石を製造する。これらにより、R量が14at%以下の(Cu+T)添加無しに比し、本発明は(Cu+T)を添加してR量が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを可能とし、R量が12~14at%においてもiHcをより増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25~80μmの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)(あるいは熱処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なく酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉砕して粉体を成形しているために成形時に破断面が現れる割合が少なく耐蝕性に優れたボンド磁石を製造できた。以下図24から図34の他の実験例を用いて具体的に順次説明する。

【0121】図24は、本発明の他の実験例(Nd)を示す。これは、Ndの添加量を変化させたNd₁Fe_{91-x}B₆Cu₁Hf₂(5≤x≤15)なる組成の混合物

をアーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力*i*H_c (kOe)、最大エネルギー積 (BH) max (MGoe)を測定した。比較例は、Cu+Hf (HfはTの1種)を添加しない組成Nd₁₀Fe_{87-x}B₃ (5≤x≤15)について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填してVSMで測定した。

【0122】図24から、Cu+Hfの同時添加により、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁力*i*H_cが得られ、最大エネルギー積 (BH) maxもCu+Hfの添加なしに比して増加していることが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力*i*H_cが向上していることが判明し、14at%を越えた組成ではCu+Hfの添加による保磁力*i*H_cの増加が見られなくなることが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満では保磁力*i*H_cが5kOe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判明した。

【0123】以上の実験事実からNd添加量は、6~14at%が適当と判明した。図25は、本発明の他の実験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{87-y}B₃Cu₁Hf₂ (1≤y≤16)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0124】図25から、Cu+Hfの添加により、Bの添加量が2~15at%の範囲で、保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxが、比較例のCu+T添加無しに比し、大幅に増加していることが判明した。また、Cu+Hfの変わりにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxの向上は得られないことも判明した。

【0125】以上の実験事実からB添加量は、2~15at%が適当と判明した。図26は、本発明の他の実験例(Cu)を示す。これは、Cuの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{82-zz}B₃Cu_{zz}Hf₂ (0≤z≤6)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0126】図26から、Cuの添加量0.1at%未満ではその効果はなく、0.1at%以上でその効果が現れ、保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxがともに増加することが判明した。そして、5at%を越えると保磁力*i*H_cが急激に低下し、5kOe未満となってしまうことが判明した。また、Hf添加 (Cu=0at%のとき)の①は、図24の②のNdの10at%のCu+Hf (HfはTの1種)なしの場合と比べ、

保磁力*i*H_cが増加する効果があるが、更にCu+Hfの同時添加により、①'により大幅に保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxが増加することが判明する。

【0127】以上の実験事実からCuの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図27は、本発明の他の実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{83-A}B₃Cu₁Hf_A (0≤A≤6)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0128】図27から、Hfの添加量が5at%を越えると保磁力*i*H_cが5kOe未満となり実用上好ましくない。0.1~5at%の範囲で保磁力*i*H_cが増大することが判明する。また、Hfの添加なしのCuの添加のみではかえって保磁力*i*H_cは減少してしまい、Cu+Hfの同時添加により、保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxが増大する効果があることが判明する (図24の②を参照)。

【0129】以上の実験事実からHfの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図28は、本発明の他の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNd₁₀Fe₈₁B₃Cu₁T₂ (TはTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0130】図28から、2at%のTの種類が変わると、磁気特性 (保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) max)も変わるが、いずれの種類のTでも十分良好な磁気特性を得ることができると判明した。

【0131】以上の実験事実からTのいずれの種類であってもTの添加量は、図27のHfと同じ0.1~5at%が適当と推測できる。図29は、本発明の他の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNd₁₀(Fe_{1-w}Co_w)₈₁B₃Cu₁Hf₂ (0≤w≤0.5)なる組成の混合物を図24と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0132】図29から、Cu+Hfの添加により、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な保磁力*i*H_c、最大エネルギー積 (BH) maxが得られ、FeをCoで置換できると判明した。Coの置換量Wが0.4を越えても保磁力*i*H_cは実用上十分な値が得られるがコスト高を招く。このCo添加してFeと置換することにより、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向上する。

【0133】以上の実験事実からCo置換量Wは0~0.4が適当と判明した。図30は、本発明の他の実験例(熱処理)を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₁B₃Cu₁Hf₂なる組成の混合物をアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯

を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はCu+Hf (HfはTの1種) 添加なしのNd₁₀Fe₈₄B₆組成の磁気特性を示す。

【0134】図30の(a)から、Cu+Hfの添加により、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した方が、比較例1の③の第2段目のみの1段熱処理を施したものより最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。この際、比較例1を参照して判明するように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低温、および600°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低温、および900°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。更に、Cu+Hfの添加無しの比較例2により、Cu+Hf添加なしの場合には最大エネルギー積(BH)maxの本発明のような大きな値が得られないことが判明した。また、比較例1の③から、第2段目の熱処理のみでも比較例2の(Cu+Hf)添加無しに比較し、十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値を得られることも判明した。

【0135】以上の実験事実からCu+Hf添加し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理のみを施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値が得られることも判明した。

【0136】図30の(b)は、図30の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図30の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図30の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図30の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0137】図31は、本発明の他の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図30と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はCu+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同様に行っ

た)。

【0138】図31から、Cu+Tの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示した従来のCu+T添加なしの比較例と比較し、保磁力iHcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図31に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

10 【0139】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても(Cu+T)添加により、添加無しに比較し、保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが判明した。

【0140】図32は、本発明の他の実験例(リボン厚み)を示す。これは、Nd₁₀Fe₈₁B₆Cu₁Hf₂の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリボン厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1はNd₁₀Fe₈₄B₆のCu+Hf無しの組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、Cu+Hf無しのNd量が多く高特性が得られる標準組成であるNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

30 【0141】図32から、Cu+Hfの添加により、80μmの厚みで実用上十分な磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)が得られることが判明した。80μmの厚みを越えると、保磁力iHcが5kOeを下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、Cu+Hfなしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では25μmの厚みを越えると、当該25μmの厚みの磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)に比べて急激に減少し、30%以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、80μmの厚みでも20%以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

40 【0142】以上の実験事実からCu+Hf添加し、リボン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25μm未満厚みでも実用上十分な高磁気特性が得られる。

50 【0143】図33は、本発明の他の実験例(ボンド磁石)を示す。これは、図32の本発明で得られたリボン薄帯を53~500μm程度の粒径に粉碎し、この粉体に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス(固形分で50%溶液)を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500μm以下のペレットとした。このペレットを金型に充填し

て成形圧力 6 t/cm^2 で成形した。成形体の形状は、外径 10 mm 、高さ 5 mm の円柱体とした。この成形体を 150°C 、1 時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が 100% 充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で示す。

【0144】図 33 から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性（最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ ）も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが $80 \mu\text{m}$ を越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来の $\text{Cu} + \text{Hf}$ 添加なしの $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6$ の組成の参考例や $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ 組成の比較例の場合には、 $25 \mu\text{m}$ の厚みを境に、厚みが増すと磁気特性（最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ ）が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。。

【0145】以上の実験事実から $\text{Cu} + \text{Hf}$ 添加し、リボン厚さが $25 \sim 80 \mu\text{m}$ となる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、 $25 \mu\text{m}$ 未満の厚みでも実用上十分な高磁気特性が得られる。

【0146】図 34 は、本発明の他の実験例（高温、高湿試験）を示す。これは、 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{81}\text{B}_6\text{Cu}_1\text{Hf}_2$ の組成の溶解物を急冷しリボン厚み 50 、 $25 \mu\text{m}$ とし、1 段目 500°C 、30 分間、2 段目 700°C 、30 分間の 2 段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、 80°C 、 $95\% \text{RH}$ の高温・高湿環境下で、120、240、480 時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来の $\text{Cu} + \text{Hf}$ なしの $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6$ の組成のものである。。

【0147】図 34 から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易い R 添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

【0148】以上の図 23 から図 34 によって、 $\text{R}-\text{Fe}(\text{Co})-\text{B}$ 系に Cu と T (Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn) を同時添加することにより、無添加、および Cu 、 T の単独添加に比較し、希土類元素 R の添加量の少なく ($14 \text{ at}\%$ 以下) で高い保磁力 $i\text{Hc}$ を得ることができ、低コスト化を図ることができる。また、2 段熱処理により最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ を向上させた実用上優れた永久磁石

が得られる。また、低ロール周速度で高磁気特性の厚いリボン薄帯 $25 \sim 80 \mu\text{m}$ を得ることができ、充填性を高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボンド磁石に持たせることができる。

【0149】(4) 図 35 から図 47 を用い、 $\text{R}-\text{Fe}(\text{Co})-\text{B}$ 系に $\text{C} + \text{Cu} + \text{T}$ を適量添加した場合の概念および実験例について順次詳細に説明する。ここで、 T (遷移金属元素) は Hf 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn の 1 種あるいは 2 種以上を表す。

【0150】(4-1) 概念の説明：溶融合金を直接急冷凝固すると、急冷後の組織は、合金組成や急冷条件により異なるが、一般的にアモルファスあるいは微結晶またはその混合組織となる。これを熱処理することにより、その微結晶またはアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ組織となる。急冷法で得られる $\text{R}-\text{Fe}(\text{Co})-\text{B}$ 系材料について種々の添加元素の影響を検討した結果、希土類元素 (R) の添加量が少ない $12 \text{ at}\%$ 未満の組成領域であっても、特に C 、 Cu 、 T (遷移金属元素) を添加した場合、実用上十分な高い保磁力 $i\text{Hc}$ 、高残留磁束密度 B_r 、高い最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ を示す永久磁石が製造できることを本発明者は見いだした。

【0151】また、本発明の組成で急冷凝固させた材料について、不活性雰囲気あるいは真空中において、第 1 段目の熱処理により $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の核を形成し、第 2 段目の熱処理により形成した核を最適粒径に制御することにより、第 2 段目のみの熱処理の 1 段熱処理よりも磁気特性、特に $(BH)_{\text{max}}$ をより向上させることができた。ここで、第 2 段目の熱処理のみの 1 段熱処理でもほぼ十分な磁気特性を得ることもできる。この熱処理は、高速急冷後に得られたリボン薄帯に施した後に粉砕して粉体を生成してもよいし、逆にリボン薄帯を粉砕した後に熱処理を施してもよい。

【0152】また、本発明の組成では急冷速度にあまり影響されずに高磁気特性を得ることができるリボン薄帯の厚みが $10 \sim 80 \mu\text{m}$ であった。また、 $25 \sim 80 \mu\text{m}$ と厚いリボン薄帯を所望形状に粉砕して得られた粉体は流動性に優れ、これを用いてボンド磁石を作成すると、従来の $25 \mu\text{m}$ 程度の厚みリボン薄帯を粉砕して作成した粉体から作成する場合に比し、粉体充填性が高く高特性のボンド磁石を得ることができた。更に、この本発明の粉体は剛体であり、ボンド磁石作成時に生じる圧縮時の粉体の破断が少ないこと、および腐食の原因である酸化され易い R 量が少ないことの両者により耐蝕性の優れたボンド磁石を作成することができる。

【0153】(4-2) 図 36 から図 47 を用い、 $\text{R}-\text{Fe}(\text{Co})-\text{B}$ 系に $\text{C} + \text{Cu} + \text{T}$ を添加した場合の

29

実験例の詳細説明：図35は、本発明の他の実施例構成図(R-Fe(Co)-B-C-Cu-T)を示す。

【0154】図35において、S1は、秤量を行なう。これは、右側に記載した下記のようにR、B、C、Cu、T、Fe(Co)の秤量を行う。

- ・ $6 \text{ at} \% \leq R \leq 14 \text{ at} \%$
- ・ $2 \text{ at} \% \leq B \leq 15 \text{ at} \%$
- ・ $0.1 \text{ at} \% \leq C \leq 5 \text{ at} \%$
- ・ $0.1 \text{ at} \% \leq \text{Cu} \leq 5 \text{ at} \%$
- ・ $0.1 \text{ at} \% \leq T \leq 5 \text{ at} \%$
- ・ 残部Fe (あるいはFeとCoの混合で $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$)

S2は、溶解を行なう。これは、S1で秤量した各材料を加熱して溶解する(溶解工程1によって行なう)。

【0155】S3は、S2で溶解した溶解物を急冷凝固させる。これは、例えば2~25m/秒の周速度で回転させたロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1Kg/cm²で溶解物を射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる厚さが25~80μmのリボン薄帯を生成する(急冷工程2によって行なう)。

【0156】S4は、熱処理(第1段)を行なう。これは、右側に記載したように、450~600°Cの範囲で例えば30分間の熱処理を施し、磁気特性を向上させる(熱処理(第1段)工程3によって行なう)。この第1段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を形成させるものである。

【0157】S5は、熱処理(第2段)を行なう。これは、右側に記載したように、550~900°Cの範囲かつ第1段の熱処理よりも高い温度で例えば30分間の熱処理を施し、更に磁気特性を向上させる(熱処理(第2段)工程4によって行なう)。この第2段の熱処理は、既述したようにR₂Fe₁₄B結晶の核を成長させて最適粒径に制御するものである。

【0158】S6は、粉碎する。これは、S4、S5で熱処理を施した後に所定の粒径の粉体となるように粉碎する(粉碎工程5によって行なう)。ここでは、S4、S5の熱処理を施してからS6の粉碎したが、粉碎してからS4、S5の熱処理を施してもよい。

【0159】S7は、急冷磁石が生成される。これは、S1からS6によって、粉体の急冷磁石が生成されたものである。S8は、樹脂の混合・混練を行なう。これは、S7の粉体の急冷磁石に樹脂(例えばエポキシ樹脂)を混合してよく混練する(樹脂混合・混練工程6によって行なう)。

【0160】S9は、解砕を行なう。これは、S8で樹脂を混合・混練して溶剤を蒸発させた材料を解砕して所定の粒径の粉体にする(解砕工程7によって行なう)。S10は、成形する。これは、S9で解砕した粉体を金型に充填して圧力をかけて所望のボンド磁石の形状に成

30

形する(成形工程8によって行なう)。

【0161】S11は、樹脂硬化する。これは、S10で成形した所望のボンド磁石の形状のものを例えば加熱して樹脂を硬化させる(樹脂硬化工程9によって行なう)。S12は、ボンド磁石ができあがる。

【0162】以上のように、R-Fe(Co)-B系にC+Cu+Tを混合した混合物を溶解、急冷、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)、粉碎して急冷磁石を作成する。この作成した急冷磁石の粉体に樹脂を混合・混練、解砕、成形、樹脂硬化して所望の形状のボンド磁石を製造する。これらにより、R量が14at%以下の(C+Cu+T)添加無しに比し、本発明は(C+Cu+T)を添加してR量が12at%未満でも高い磁気特性を得ることを可能とし、R量が12~14at%においても保磁力iHcをより増大させ、しかも従来不可能とされていた急速冷却しても良好な磁気特性を持つ25~80μmの厚いリボン薄帯の製造が可能となり、更に、熱処理(第1段)、熱処理(第2段)(あるいは熱処理(第2段)のみでもよい)を行って磁気特性を改善し、極めて磁気特性の良好な希土類急冷磁石を製造できる。そして、この希土類急冷磁石の粉体に樹脂を混合して成形して作成したボンド磁石は、磁気特性が良好であると共に、R量が少なく酸化し難いと共に厚いリボン薄帯を粉碎して粉体を成形しているために成形時に破断面が現れる割合が少なく耐蝕性に優れたボンド磁石を製造できた。以下図36から図47の他の実験例を用いて具体的に順次説明する。

【0163】図36は、本発明の他の実験例(Nd)を示す。これは、Ndの添加量を変化させたNd_xFe_{94-x}B₆C₂Cu₁Hf₂(5≤x≤15)なる組成の混合物をアーク溶解し、このアーク溶解した溶融物を25m/sで回転するロール表面に内径0.6mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得た。この薄帯を真空中700°C、30分間の熱処理を施した。この熱処理を施した後に、磁気特性としてここでは、保磁力iHc(kOe)、残留磁束密度B_r、最大エネルギー積(BH)_{max}(MGOe)を測定した。比較例は、C+Cu+Hf(HfはTの1種)を添加しない組成Nd_xFe_{94-x}B₆(5≤x≤15)について、同一の処理を行い、測定した磁気特性を示す。ここで、磁気特性は全て磁石粉体をカプセルに充填してVSMで測定した。

【0164】図36から、C+Cu+Hfの同時添加により、Nd添加量の少ない12at%未満の組成でも、5kOe以上の保磁力iHcが得られ、最大エネルギー積(BH)_{max}もC+Cu+Hfの添加なしの比較例に比して増加していることが判明する。Nd添加量の多い12~14at%の組成でも、保磁力iHcが向上していることが判明し、14at%を越えた組成ではC+

Cu+Hfの添加による保磁力*i*Hcの増加が見られなくなるが判明した。一方、Nd添加量が6at%未満では保磁力*i*Hcが5kOe未満と小さくなり、実用上使用に耐えないことが判明した。

【0165】以上の実験事実からNd添加量は、6~14at%が適当と判明した。図37は、本発明の他の実験例(B)を示す。これは、Bの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{85-y}B_yC₂Cu₁Hf₂ (1≤Y≤16)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0166】図37から、C+Cu+Hfの添加により、Bの添加量が2~15at%の範囲で、保磁力*i*Hc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが、比較例のC+Cu+T添加無しに比し、大幅に増加していることが判明した。また、C+Cu+Tの変わりにBのみでは、比較例から判明するように大幅な保磁力*i*Hc、最大エネルギー積(BH)maxの向上は得られないことも判明した。

【0167】以上の実験事実からB添加量は、2~15at%が適当と判明した。図38は、本発明の他の実験例(C)を示す。これは、Cの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{81-z}B₆C₂Cu₁Hf₂ (0≤Z≤6)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0168】図38から、Cの添加量0.1at%未満ではその効果はなく、0.1~5at%の範囲で保磁力*i*Hc、最大エネルギー積(BH)maxがともに大幅に増加することが判明した。そして、5at%を越えると保磁力*i*Hcおよび最大エネルギー積(BH)maxが急激に低下してしまうことが判明した。また、Cu+Hf添加(C=0at%のとき)の①は、図36の②のNdの10at%のC+Cu+Hf(HfはTの1種)なしの場合と比べ、保磁力*i*Hcおよび最大エネルギー積(BH)maxが増加する効果があるが、更にCの同時添加により、大幅に保磁力*i*Hc、最大エネルギー積(BH)maxが増加することが判明した。Cの添加量が5at%を越えると、保磁力*i*Hcが5kOe未満と小さくなり実用上好ましくない。つまり、C添加量が0.1~5at%範囲において、Cu+HfへのCの複合添加は、残留磁束密度Brをあまり低下させずに、保磁力*i*Hcと最大エネルギー積(BH)maxを向上させる効果があると判明した。

【0169】以上の実験事実からCの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図39は、本発明の他の実験例(Hf)を示す。これは、Hfの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{81-A}B₆C₂Cu₁Hf_A (0≤A≤6)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0170】図39から、Hfの添加量0.1~5at%範囲において、保磁力*i*Hc、残留磁束密度Br、最

大エネルギー積(BH)maxが大幅に増加することが判明した。5at%を越えると保磁力*i*Hcが低下し、5kOe未満と小さくなり実用上好ましくない。C+Cu添加だけでは、保磁力*i*Hcが5kOe未満と小さくHfとの同時添加で保磁力*i*Hc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に増加することが判明した。

【0171】以上の実験事実からHfの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図40は、本発明の他の実験例(Cu)を示す。これは、Cuの添加量を変化させたNd₁₀Fe_{80-2Z}B₆C₂Cu_{2Z}Hf₂ (0≤Z≤6)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0172】図40から、Cuの添加量0.1~5at%範囲において、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に増加することが判明する。また、C+Hf複合添加に比べて、Cuとの複合添加で保磁力*i*Hcをあまり低下させずに、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが向上していることが判明する。但し、Cuの添加が5at%を越えると、保磁力*i*Hcが低下して5kOe未満となり実用上好ましくない。また、0.1at%未満ではその効果はない。

【0173】以上の実験事実からCuの添加量は、0.1~5at%が適当と判明した。図41は、本発明の他の実験例(T)を示す。これは、Tを変化させたNd₁₀Fe₇₉B₆C₂Cu₁T₂ (TはTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0174】図41から、2at%のTの種類が変わると、磁気特性(保磁力*i*Hc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)max)も変わるが、いずれの種類のTでも十分良好な磁気特性を得ることができると判明した。

【0175】以上の実験事実からTのいずれの種類であってもTの添加量は、図39のHfと同じ0.1~5at%が適当と推測できる。図42は、本発明の他の実験例(Co)を示す。これは、Coの置換量を変化させたNd₁₀(Fe_{1-W}Co_W)₇₉B₆C₂Cu₁Hf₂ (0≤W≤0.5)なる組成の混合物を図36と同様の手順で作成し、測定した磁気特性を図示する。

【0176】図42から、C+Cu+Hfの添加により、Coの置換量Wが0~0.4において実用上十分な保磁力*i*Hc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが得られ、FeをCoで置換できると判明した。Coの置換量Wが0.4を越えても実用上十分な磁気特性が得られるがコスト高を招く。このCo添加してFeと置換することにより、図示しないがキュリー温度が改善され温度特性が向上する。

【0177】以上の実験事実からCo置換量Wは0~0.4が適当と判明した。図43は、本発明の他の実験

例(熱処理)を示す。これは、 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{79}\text{B}_6\text{Cu}_1\text{Hf}_2$ なる組成の混合物をアーク溶解した溶解物を25 m/sで回転するロール表面に内径0.6 mmの石英ノズルを通してアルゴンガス圧1 kg/cm²で射出して高速冷却し、アモルファスあるいは微結晶質からなる薄帯を得る。その後、第1段目の熱処理を施し、次に第2段目の熱処理を施した場合の磁気特性である。ここで、熱処理は両者ともに記載した温度で加熱して30分間保持した。比較例1は本発明の温度範囲外の磁気特性を示し、比較例2はC+Cu+Hf(HfはTの1種)添加なしの $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ 組成の磁気特性を示す。

【0178】図43の(a)から、C+Cu+Hfの添加により、第1段目および第2段目の2段の熱処理を施した方が、比較例1の③の第2段目の熱処理のみの1段熱処理を施したものより最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。この際、比較例1を参照して判明するように、第1段目の熱処理温度が450°Cより低温、および600°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。第2段目の熱処理温度が550°Cより低温、および900°Cより高温となると、最大エネルギー積(BH)maxの値が小さくなり、その熱処理効果が減少する。更に、C+Cu+Hfの添加無しの比較例2により、C+Cu+Hf添加なしの場合には最大エネルギー積(BH)maxの本発明のような大きな値が得られないことが判明した。また、比較例1の③から、第2段目の熱処理のみでも比較例2の(C+Cu+Hf)添加無しに比較し十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値を得られることも判明した。

【0179】以上の実験事実からC+Cu+Hf添加し、第1段目の熱処理温度は450~600°C、第2段目の熱処理温度は550~900°Cかつ第1段目の温度よりも高いことが適当と判明した。また、第2段目の熱処理のみを施しても十分高い最大エネルギー積(BH)maxの値が得られることも判明した。

【0180】図43の(b)は、図43の(a)の第1段目および第2段目の熱処理の加熱曲線例を示す。加熱は、15°C/分位の割合で図43の(a)の第1段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。次に、15°C/分位の割合で図43の(a)の第2段目に記載した温度まで加熱して30分間保持する。そして、15°C/分位の割合で室温まで冷却する。尚、図43の(a)の第2段目に記載した温度に加熱するのに、第1段目の加熱に続けて行なう必要はなく、一旦室温に冷却した後、再度、第2段目に記載した温度に加熱してもよい。

【0181】図44は、本発明の他の実験例(組成)を示す。これは、Ndを希土類元素の1種あるいは2種以上に置換した組成物についても図43と同様の熱処理、ここでは、第1段目の熱処理、500°C、30分間、

第2段目の熱処理、700°C、30分間で行ったものの、磁気特性(保磁力iHc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)max)である。比較例はC+Cu+T添加なしの場合の磁気特性(保磁力iHc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)max)を示す(尚、熱処理は本発明と同じように行った)。

【0182】図44から、C+Cu+Tの添加により、Nd以外の希土類元素でNdを置換しても、矢印で示した従来のC+Cu+T添加なしの比較例と比較し、保磁力iHc、残留磁束密度Brおよび最大エネルギー積(BH)maxが増大していることが判明する。ここで、希土類元素として実験したものは、図44に示すように、Pr、Nd+Pr、Nd+Ce、Nd+Pr+Y、Nd+Dy、Nd+Gd、Nd+Tb、Nd+Dy+Yである。

【0183】以上の実験事実から種々の希土類元素でNdを置換しても、C+Cu+T添加により添加無しに比較し、保磁力iHc、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxが大幅に向上し、効果があることが判明した。

【0184】図45は、本発明の他の実験例(リボン厚み)を示す。これは、 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{79}\text{B}_6\text{Cu}_1\text{Hf}_2$ の組成の組成物の溶解物をロール周速度を1~50 m/sの範囲で変化させてリボン薄帯の急冷磁石を作成してリボン厚みを測定する。そして、第1段目500°C、30分間、および第2段目700°C、30分間の2段熱処理を施してそのときの磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)を測定したものである。比較例1は $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ のC+Cu+Hf無しの組成のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。参考例は、C+Cu+Hf無しのNd量が多く高特性が得られる標準組成である $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6$ のものであり、700°C、30分間の1段熱処理を施した。

【0185】図45から、C+Cu+Hfの添加により、80μmの厚みで実用上十分な高磁気特性(保磁力iHc、最大エネルギー積(BH)max)が得られることが判明した。80μmの厚みを越えると、保磁力iHcが5 kOeを下回り、急激に劣化して実用上好ましくない。また、C+Cu+Hfなしの参考例から判明するように、実用化されている従来の標準的な組成では25μmの厚みを越えると、当該25μmの厚みの磁気特性(最大エネルギー積(BH)max)に比べて急激に減少し、30%以上の劣化が生じてしまう。これに対して本発明の組成では、80μmの厚みでも20%以内の減少に納まり、厚いリボンでも十分実用となる磁気特性が安定して得られることが判明した。

【0186】以上の実験事実からC+Cu+Hf添加し、リボン厚さが25~80μmとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25μm未満でも従来

35

品に比べ高磁気特性は得られる。

【0187】図46は、本発明の他の実験例（ボンド磁石）を示す。これは、図45の本発明で得られたリボン薄帯を53～500 μ m程度の粒径に粉碎し、この粉体に溶剤希釈型エポキシ樹脂ワニス（固形分で50%溶液）を4重量%添加し、窒素雰囲気中で溶剤を飛散させながら混合した。この混合物を解砕・篩別して500 μ m以下のペレットとした。このペレットを金型に充填して成形圧力6t/cm²で成形した。成形体の形状は、外径10mm、高さ5mmの円柱体とした。この成形体を150°C、1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させてボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁石粉の充填度および磁気特性を、リボン薄帯の厚み、周速度に対応づけて図示のように得られた。ここで、充填度は、磁石粉が100%充填された場合のボンド磁石の理論密度に対する作製されたボンド磁石の密度の割合を百分率で示す。

【0188】図46から、リボン薄帯の厚みが増すに従って充填度が向上すると共に、磁気特性（最大エネルギー積（BH）max）も向上していることが判明する。リボン薄帯の厚みが80 μ mを越えると、密度は上昇するが、粉体の磁気特性の劣化のためにボンド磁石の磁気特性も劣化することが判明する。従来のC+Cu+Hf添加なしのNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆組成の参考例やNd₁₀Fe₈₄B₆組成の比較例の場合には、25 μ mの厚みを境に、厚みが増すと磁気特性（最大エネルギー積（BH）max）が急激に劣化してしまい、リボン薄帯の厚みを増してボンド磁石の作製時の充填度の向上のメリットを生かすことができないことが判明した。

【0189】以上の実験事実からC+Cu+Hf添加し、リボン厚さが25～80 μ mとなる周速度で冷却することが適当と判明した。但し、25 μ m未満の厚みでも従来品に比較し高磁気特性は得られる。

【0190】図47は、本発明の他の実験例（高温、高湿試験）を示す。これは、Nd₁₀Fe₇₉B₆C₂Cu₁Hf₂の組成の溶解物を急冷しリボン厚み50、25 μ mとし、1段目500°C、30分間、2段目700°C、30分間の2段熱処理を施し、これからボンド磁石を作製する。そして、80°C、95%RHの高温・高湿環境下で、120、240、480時間放置し、錆の発生の様子を目視で観察した結果である。参考例は、従来のC+Cu+HfなしのNd_{13.5}Fe_{80.5}B₆の組成のものである。

【0191】図47から、本発明のボンド磁石は従来の参考例よりも点錆有りが発生するのが遅く、耐蝕性に優れていることが判明した。これは、リボン薄帯の厚みが厚いので、粉体が剛体となり、ボンド磁石の成形時に割れて新たな面が露出して酸化される割合が少ないこと、および酸化し易いR添加量が少ないことにより、耐蝕性が優れたものである。

36

【0192】以上の図35から図47によって、R-Fe(Co)-B系にCとCuとT（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn）を同時添加することにより、無添加、およびC、Cu、Tの単独添加に比較し、希土類元素Rの添加量の少なく（14at%以下）で高い保磁力iHc、残留磁束密度Brを得ることができ、低コスト化を図ることができる。また、2段熱処理により最大エネルギー積（BH）maxを向上させた実用上優れた永久磁石が得られる。また、低ロール周速度で高磁気特性の厚いリボン薄帯25～80 μ mを得ることができ、充填性を高めたボンド磁石を作製できると共に、高耐蝕性をボンド磁石に持たせることができる。

【0193】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、R-Fe-B系急冷磁石において、C、C+T、Cu+T、C+Cu+Tを適量添加して希土類急冷磁石を作成し、RがNd₂Fe₁₄B₆化学量論組成（11.76%Nd）よりも少ない6～11at%の組成領域においても高磁気特性が得られ、化学量論組成（11.76%Nd）よりも多い12～14at%Ndの組成領域においても保磁力iHcを増大させ、更にアモルファス形成能が高く低速度の急冷条件でも安定した磁気特性が得られる厚みが25～80 μ mもある急冷リボン薄帯の希土類急冷磁石を製造できると共に、更に樹脂を混練して硬化し、高磁気特性（高保磁力iHc、高残留磁束密度Br、高最大エネルギー積（BH）max）かつ高耐蝕性のボンド磁石を製造することができる。これらをまとめると、

(1) 組成：C（炭素）

C（炭素）+T（遷移金属）

Cu（銅）+T（遷移金属）

C（炭素）+Cu（銅）+T（遷移金属）

の添加により、磁気特性が大幅に向上した。特に、Rの6～11at%の範囲の添加は、保磁力iHc、最大エネルギー積（BH）max、残留磁束密度Brを大幅に向上させることができると共に、R添加量が少なくなり、安価となる。また、Rの12～14at%の範囲においても保磁力iHcをより増大させる。

【0194】(2) 熱処理：2段熱処理（第1段目でR₂Fe₁₄B結晶の核を形成、第2段目で核を成長させて最適粒径に制御）により、1段熱処理よりも最大エネルギー積（BH）maxを向上させることができ、特に最大エネルギー積（BH）maxを増大させることができる。

【0195】(3) 急冷：リボン薄帯を25～80 μ mと厚くし、高磁気特性の磁石粉の充填度を高めて更に高磁気特性かつ高耐蝕性のボンド磁石を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例構成図である。

37

【図2】本発明の実験例(Nd)である。
 【図3】本発明の実験例(B)である。
 【図4】本発明の実験例(C)である。
 【図5】本発明の実験例(Co)である。
 【図6】本発明の実験例(熱処理)である。
 【図7】本発明の実験例(組成)である。
 【図8】本発明の実験例(リボン厚み)である。
 【図9】本発明の実験例(ボンド磁石)である。
 【図10】本発明の実験例(高温、高湿試験)である。
 【図11】本発明の他の実施例構成図である。
 【図12】本発明の他の実験例(Nd)である。
 【図13】本発明の他の実験例(B)である。
 【図14】本発明の他の実験例(C)である。
 【図15】本発明の他の実験例(Hf)である。
 【図16】本発明の他の実験例(T)である。
 【図17】本発明の他の実験例(Co)である。
 【図18】本発明の他の実験例(熱処理)である。
 【図19】本発明の他の実験例(組成)である。
 【図20】本発明の他の実験例(リボン厚み)である。
 【図21】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。
 【図22】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)である。

【図23】本発明の他の実施例構成図である。
 【図24】本発明の他の実験例(Nd)である。
 【図25】本発明の他の実験例(B)である。
 【図26】本発明の他の実験例(Cu)である。
 【図27】本発明の他の実験例(Hf)である。
 【図28】本発明の他の実験例(T)である。
 【図29】本発明の他の実験例(Co)である。
 【図30】本発明の他の実験例(熱処理)である。

10

20

30

38

【図31】本発明の他の実験例(組成)である。
 【図32】本発明の他の実験例(リボン厚み)である。
 【図33】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。
 【図34】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)である。
 【図35】本発明の他の実施例構成図である。
 【図36】本発明の他の実験例(Nd)である。
 【図37】本発明の他の実験例(B)である。
 【図38】本発明の他の実験例(C)である。
 【図39】本発明の他の実験例(Hf)である。
 【図40】本発明の他の実験例(Cu)である。
 【図41】本発明の他の実験例(T)である。
 【図42】本発明の他の実験例(Co)である。
 【図43】本発明の他の実験例(熱処理)である。
 【図44】本発明の他の実験例(組成)である。
 【図45】本発明の他の実験例(リボン厚み)である。
 【図46】本発明の他の実験例(ボンド磁石)である。
 【図47】本発明の他の実験例(高温、高湿試験)である。

【符号の説明】

- 1：溶解工程
 2：急冷工程
 3：熱処理(第1段)工程
 4：熱処理(第2段)工程
 5：粉碎工程
 6：樹脂混合・混練工程
 7：解砕工程
 8：成形工程
 9：樹脂硬化工程

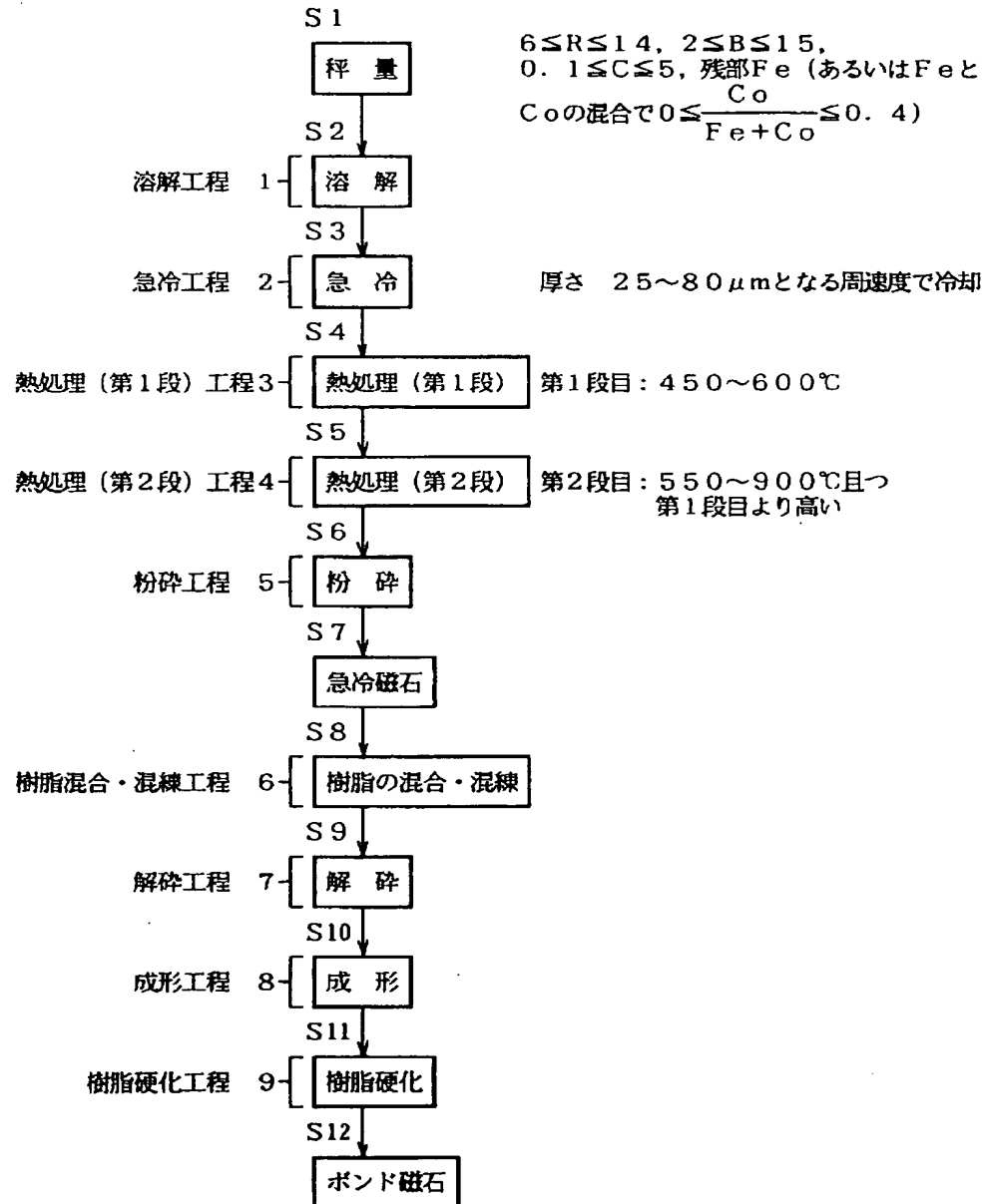
【図3】

本発明の実験例(B)

| | Bの含有量 (at%) | 本発明 | | 比較例(Cなし) | |
|-----|----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| | | iHc(kOe) | (BH)max(MGOe) | iHc(kOe) | (BH)max(MGOe) |
| 範囲外 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 0.5 | 0.2 |
| 範囲内 | 2.0 | 7.6 | 8.9 | 1.2 | 1.3 |
| | 4.0 | 8.0 | 10.0 | 4.0 | 6.1 |
| | 6.0 | 8.4 | 10.2 | 4.5 | 7.4 |
| | 8.0 | 8.8 | 10.0 | 4.8 | 7.4 |
| | 10.0 | 8.2 | 8.8 | 4.6 | 7.0 |
| | 15.0 | 6.0 | 6.7 | 2.5 | 3.0 |
| 範囲外 | 16.0 | 3.0 | 2.0 | 1.5 | 1.5 |

【図1】

本発明の1実施例構成図
(R-Fe(Co)-B-C)



【図2】

本発明の実験例 (Nd)

| | Ndの含有量 (at%) | 本 発 明 | | 比較例 (Cなし) | |
|-------|-----------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) |
| 範 囲 外 | 5.0 | 1.5 | 1.3 | 1.0 | 0.6 |
| 範 囲 内 | 6.0 | 6.5 | 7.8 | 1.1 | 1.1 |
| | 7.0 | 7.1 | 9.0 | 1.2 | 1.3 |
| | 8.0 | 7.6 | 9.4 | 1.6 | 2.3 |
| | 9.0 | 8.4 | 9.8 | 3.0 | 4.7 |
| | 10.0 | 8.4 | 10.2 | 4.5 | 7.4 |
| | 11.0 | 9.0 | 10.0 | 5.7 | 9.0 |
| | 12.0 | 11.0 | 10.0 | 7.1 | 10.0 |
| | 14.0 | 17.0 | 10.5 | 14.4 | 10.5 |
| 範 囲 外 | 15.0 | 18.5 | 8.5 | 18.5 | 9.0 |

【図4】

本発明の実験例 (C)

| | Cの含有量 (at%) | 磁気特性 | |
|-------|----------------|-----------|----------------------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) |
| 範 囲 外 | 0.05 | 4.5 | 7.6 |
| 範 囲 内 | 0.1 | 7.3 | 9.4 |
| | 0.5 | 8.0 | 10.0 |
| | 1.0 | 8.2 | 10.2 |
| | 2.0 | 8.4 | 10.2 |
| | 3.0 | 8.7 | 9.5 |
| | 5.0 | 7.0 | 8.0 |
| 範 囲 外 | 6.0 | 4.2 | 5.9 |

【図5】

本発明の実験例 (Co)

| | Coの含有量 w | 磁気特性 | |
|-------|-------------|-----------|----------------------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) |
| 範 囲 内 | 0.0 | 8.4 | 10.2 |
| | 0.05 | 8.7 | 10.5 |
| | 0.1 | 8.7 | 10.5 |
| | 0.2 | 8.9 | 10.4 |
| | 0.3 | 8.0 | 9.8 |
| | 0.4 | 7.4 | 9.2 |
| 範 囲 外 | 0.5 | 5.0 | 6.5 |

【図6】

本発明の実験例（熱処理）

(a)

| | 熱処理温度 | | 磁気特性 |
|---------------|-------|--------|----------------------------|
| | 第1段目 | 第2段目 | (BH) _{max} (MG0e) |
| 本 発 明 | 450.0 | 550.0 | 11.2 |
| | 450.0 | 700.0 | 11.6 |
| | 500.0 | 700.0 | 12.0 |
| | 550.0 | 800.0 | 11.6 |
| | 450.0 | 900.0 | 11.0 |
| | 600.0 | 700.0 | 12.0 |
| 比 較 例 1 | 350.0 | 700.0 | 10.2 |
| | 650.0 | 700.0 | 10.0 |
| | 400.0 | 500.0 | 8.0 |
| | 550.0 | 1000.0 | 3.0 |
| | 無し | 550.0 | 10.0 |
| | 無し | 700.0 | 10.2 |
| | 無し | 900.0 | 9.6 |
| 比較例2 (Cなし) | 500.0 | 700.0 | 7.2 |
| | 無し | 700.0 | 7.4 |

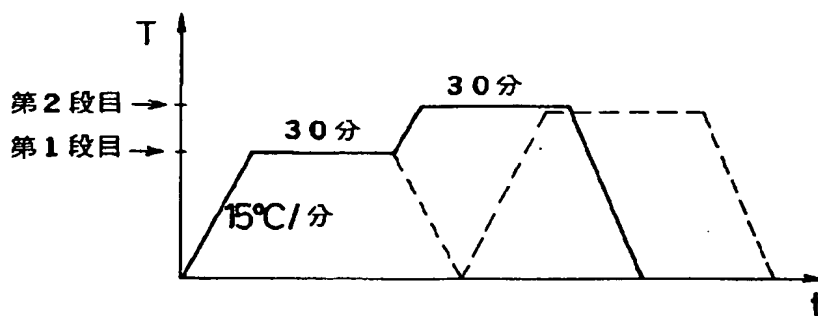
①

【図15】

本発明の他の実験例（Hf）

| | Hfの含有量 (at%) | 磁気特性 iHc(kOe) |
|-------|-----------------|------------------|
| | | |
| 範 囲 外 | 0 | 8.4 |
| 範 囲 内 | 0.1 | 9.0 |
| | 0.5 | 10.0 |
| | 1.0 | 10.5 |
| | 2.0 | 11.0 |
| | 3.0 | 10.5 |
| | 5.0 | 9.5 |
| 範 囲 外 | 6.0 | 4.8 |

(b) 熱処理の加熱曲線例



【図 7】

本発明の実験例（組成）

| | 組成 | 磁気特性 | |
|--------------|----------------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) |
| 本発明 | Pr10Fe82B6C2 | 9.5 | 11.4 |
| | Nd8Pr2Fe82B6C2 | 9.0 | 11.8 |
| | Nd8Ce2Fe82B6C2 | 7.1 | 9.4 |
| | Nd7Pr2Y1Fe82B6C2 | 8.0 | 10.0 |
| | Nd6Dy2Fe82B8C2 | 9.5 | 8.6 |
| | Nd8Gd2Fe82B6C2 | 7.8 | 9.0 |
| | Nd7Tb2Fe82B7C2 | 9.8 | 8.6 |
| | Nd10Pr1Fe81B6C2 | 10.0 | 12.0 |
| | Nd8Pr2Fe77Co5B6C2 | 9.3 | 12.2 |
| | Nd9Dy1Y1Fe71Co10B7C1 | 10.0 | 8.4 |
| | Nd7Pr2Y1Fe82B8 | 3.0 | 5.0 |
| 比較例 (Cなし) | Pr10Fe84B6 | 5.0 | 7.1 |
| | Nd6Dy2Fe84B8 | 2.4 | 2.3 |
| | Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7 | 5.0 | 4.2 |
| | | | |

【図 10】

本発明の実験例（高温、高湿試験）

| | 組 成 | リボン厚み (μ m) | 80℃ 95%の高温、高湿下 | | |
|-----|----------------|---------------------|----------------|--------|--------|
| | | | 120hrs | 240hrs | 480hrs |
| 本発明 | Nd10Fe82B6C2 | 50 | 錆無 | 錆無 | 錆無 |
| | | 25 | 錆無 | 錆無 | 点錆有 |
| 参考例 | Nd13.5Fe80.5B6 | 25 | 点錆有 | 錆多 | 錆多 |

【図 8】

本発明の実験例（リボン厚み）

| 周速度 (m/s) | 本 発 明 | | リボン 厚み (μ m) | 比較例 1 (Cなし) | | 参考例 (Cなし) |
|--------------|--------------|--------------------|-------------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| | 2 段熱処理 | | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | (BH) max (MG0e) |
| | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | | | | |
| 1 | 3.6 | 3.0 | 90 | 1.0 | 0.6 | 0.7 |
| 2 | 7.4 | 10.8 | 80 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
| 5 | 7.7 | 11.0 | 70 | 1.6 | 1.1 | 1.6 |
| 10 | 8.0 | 12.0 | 50 | 2.2 | 2.2 | 3.0 |
| 15 | 8.2 | 11.9 | 40 | 3.3 | 5.0 | 6.1 |
| 20 | 8.4 | 12.0 | 30 | 3.8 | 6.0 | 8.2 |
| 25 | 8.6 | 12.0 | 25 | 4.5 | 7.4 | 12.0 |
| 30 | 8.3 | 11.7 | 20 | 4.2 | 6.8 | 11.0 |
| 50 | 7.9 | 10.3 | 10 | 4.0 | 6.2 | 10.0 |

【図 9】

本発明の実験例（ボンド磁石）

| 周速度 (m/s) | リボン 厚み (μ m) | 充填度 (%) | 本発明 | 比較例 1 | 参 考 例 |
|--------------|-------------------------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | | 2 段熱処理 | | |
| | | | (BH) max (MGoe) | (BH) max (MGoe) | (BH) max (MGoe) |
| 1 | 90 | 89.0 | 2.1 | 0.4 | 0.5 |
| 2 | 80 | 88.9 | 7.7 | 0.7 | 0.8 |
| 5 | 70 | 88.8 | 7.7 | 0.8 | 1.2 |
| 10 | 50 | 88.9 | 8.4 | 1.5 | 2.0 |
| 15 | 40 | 87.4 | 8.2 | 3.4 | 4.3 |
| 20 | 30 | 85.2 | 7.8 | 3.9 | 6.2 |
| 25 | 25 | 83.7 | 7.5 | 4.6 | 7.4 |
| 30 | 20 | 83.0 | 7.3 | 4.2 | 7.0 |
| 50 | 10 | 80.7 | 6.3 | 3.8 | 6.0 |

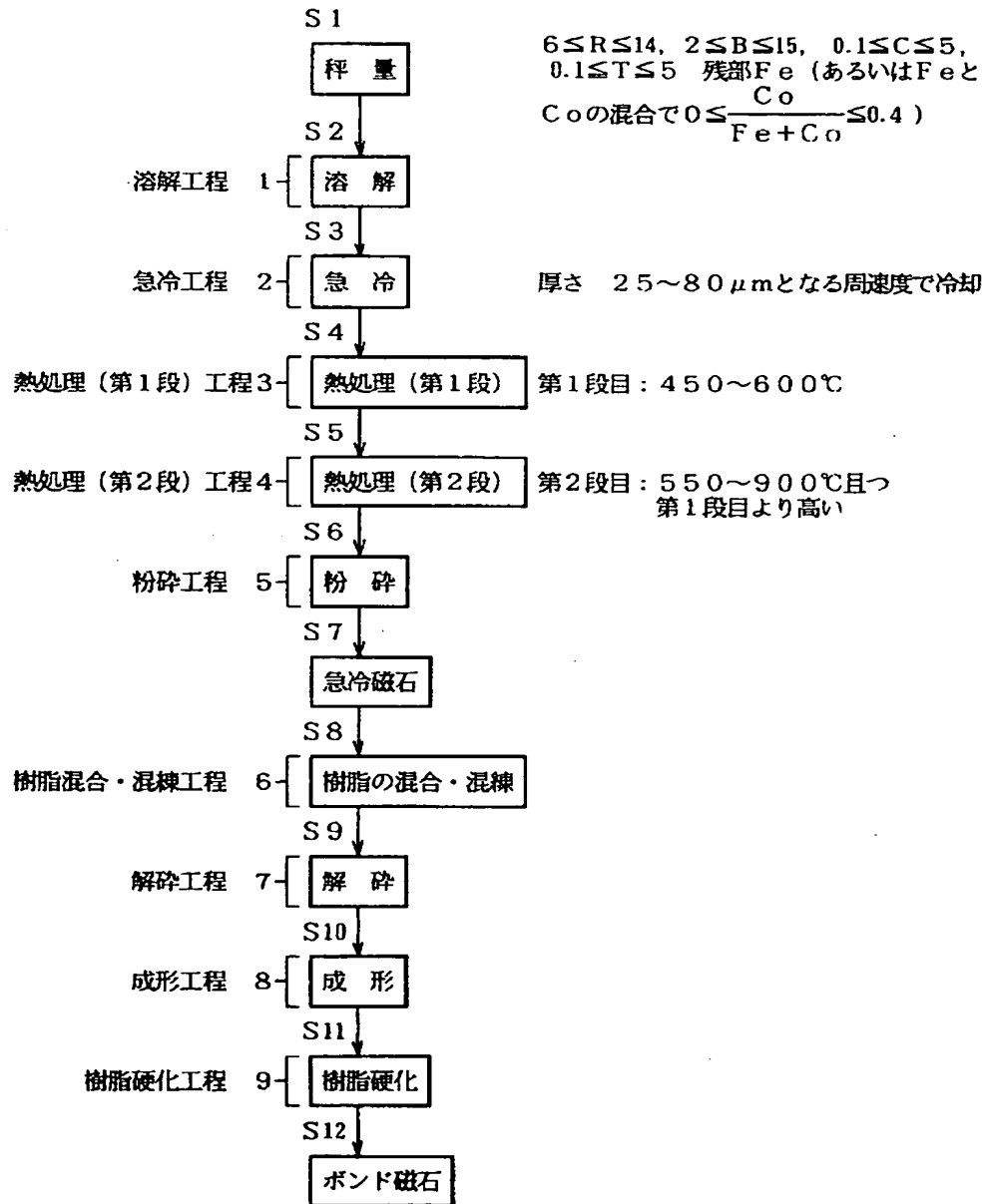
【図 16】

本発明の他の実験例（T）

| T 2at% | 磁気特性 | |
|-----------|-----------|-----------------|
| | iHc (kOe) | (BH) max (MGoe) |
| Ti | 10.4 | 10.2 |
| Zr | 12.0 | 9.9 |
| V | 10.4 | 10.3 |
| Nb | 11.5 | 10.0 |
| Ta | 11.2 | 10.2 |
| Cr | 10.2 | 10.2 |
| Mo | 10.2 | 10.0 |
| W | 10.6 | 10.2 |
| Mn | 10.0 | 10.2 |

【図11】

本発明の他の実施例構成図
($R-Fe(Co)-B-C-T$)



【図12】

本発明の他の実験例 (Nd)

| | Ndの含有量 (at%) | 本 発 明 | | 比較例 (C+Hfなし) | |
|-------|-----------------|-----------|-----------------|--------------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) |
| 範 囲 外 | 5.0 | 2.0 | 1.3 | 1.0 | 0.6 |
| 範 囲 内 | 6.0 | 7.5 | 7.8 | 1.1 | 1.1 |
| | 7.0 | 9.2 | 9.2 | 1.2 | 1.3 |
| | 8.0 | 9.9 | 9.4 | 1.6 | 2.3 |
| | 9.0 | 10.9 | 10.1 | 3.0 | 4.7 |
| | 10.0 | 11.0 | 10.5 | 4.5 | 7.4 |
| | 11.0 | 12.0 | 10.1 | 5.7 | 9.0 |
| | 12.0 | 14.3 | 10.2 | 7.1 | 10.0 |
| | 14.0 | 18.5 | 10.5 | 14.4 | 10.5 |
| 範 囲 外 | 15.0 | 18.5 | 8.5 | 18.5 | 9.0 |

【図13】

本発明の他の実験例 (B)

| | Bの含有量 (at%) | 本 発 明 | | 比較例 (C+Hfなし) | |
|-------|----------------|-----------|-----------------|--------------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) |
| 範 囲 外 | 1.0 | 2.2 | 2.0 | 0.5 | 0.2 |
| 範 囲 内 | 2.0 | 9.8 | 8.9 | 1.2 | 1.3 |
| | 4.0 | 10.4 | 10.2 | 4.0 | 6.1 |
| | 6.0 | 11.0 | 10.5 | 4.5 | 7.4 |
| | 8.0 | 11.4 | 10.0 | 4.8 | 7.4 |
| | 10.0 | 10.7 | 8.9 | 4.6 | 7.0 |
| | 15.0 | 7.8 | 6.7 | 2.5 | 3.0 |
| 範 囲 外 | 16.0 | 4.0 | 2.0 | 1.5 | 1.5 |

【図 14】

本発明の他の実験例 (C)

| | C の含有量 (at%) | 磁気特性 | | |
|-------|-----------------|-----------|-----------------|---------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | |
| 範 囲 外 | 0 | 6.9 | 7.6 | ① ①' |
| 範 囲 内 | 0.1 | 9.5 | 10.2 | |
| | 0.5 | 10.6 | 10.2 | |
| | 1.0 | 10.9 | 10.5 | |
| | 2.0 | 11.0 | 10.5 | |
| | 3.0 | 11.1 | 9.8 | |
| | 5.0 | 9.1 | 8.3 | |
| 範 囲 外 | 6.0 | 4.5 | 5.0 | |

【図 17】

本発明の他の実験例 (Co)

| | Co の含有量 w | 磁気特性 | |
|-------|--------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) |
| 範 囲 内 | 0.0 | 11.0 | 10.5 |
| | 0.05 | 11.3 | 10.8 |
| | 0.1 | 11.4 | 10.8 |
| | 0.2 | 11.7 | 10.7 |
| | 0.3 | 10.4 | 10.0 |
| | 0.4 | 9.6 | 9.3 |
| 範 囲 外 | 0.5 | 6.2 | 6.5 |

【図 27】

本発明の他の実験例 (Hf)

| | Hf の含有量 (at%) | 磁気特性 | |
|-------|------------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) |
| 範 囲 外 | 0 | 4.0 | 6.3 |
| 範 囲 内 | 0.1 | 6.9 | 10.2 |
| | 0.5 | 7.0 | 10.8 |
| | 1.0 | 7.2 | 10.9 |
| | 2.0 | 7.6 | 11.0 |
| | 3.0 | 7.8 | 11.0 |
| | 5.0 | 7.6 | 10.0 |
| | 6.0 | 4.5 | 3.3 |

【図18】

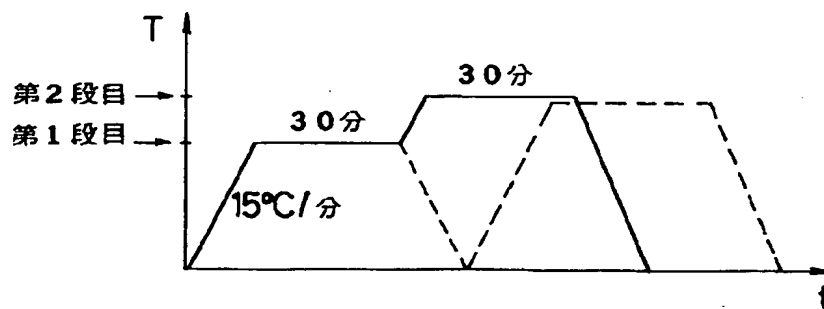
本発明の他の実験例（熱処理）

(a)

| | 熱処理温度 | | 磁気特性 |
|-------------------|-------|--------|----------------------------|
| | 1 段目 | 2 段目 | (BH) _{max} (MGOe) |
| 本 発 明 | 450.0 | 550.0 | 11.6 |
| | 450.0 | 700.0 | 12.0 |
| | 500.0 | 700.0 | 12.2 |
| | 550.0 | 800.0 | 12.0 |
| | 450.0 | 900.0 | 11.0 |
| | 600.0 | 700.0 | 12.0 |
| 比 較 例 1 | 350.0 | 700.0 | 10.3 |
| | 650.0 | 700.0 | 10.2 |
| | 400.0 | 500.0 | 8.1 |
| | 550.0 | 1000.0 | 3.5 |
| | 無し | 550.0 | 9.8 |
| | 無し | 700.0 | 10.5 |
| | 無し | 900.0 | 9.6 |
| 比較例 2 (C+Hfなし) | 500.0 | 700.0 | 7.2 |
| | 無し | 700.0 | 7.4 |

③

(b) 熱処理の加熱曲線例



【図19】

本発明の他の実験例（組成）

| | 組成 | 磁気特性 | |
|-----|-------------------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) |
| 本発明 | Pr10Fe80B6C2Hf2 | 12.3 | 11.6 |
| | Nd8Pr2Fe80B6C2Hf2 | 11.7 | 12.0 |
| | Nd8Ce2Fe80B6C2Hf2 | 9.3 | 10.8 |
| | Nd7Pr2Y1Fe80B6C2Hf1Ti1 | 10.2 | 11.0 |
| | Nd6Dy2Fe80B8C2Nb2 | 12.1 | 8.9 |
| | Nd8Gd2Fe80B6C2Zr1Cr1 | 9.9 | 9.3 |
| | Nd7Tb2Fe80B7C2Mo1Ta1 | 12.8 | 9.0 |
| | Nd10Pr1Fe79B6C2V1W1 | 12.5 | 12.2 |
| | Nd8Pr2Fe75Co5B6C2Ta2 | 12.0 | 12.4 |
| | Nd9Dy1Y1Fe69Co10B7C1Mn2 | 12.6 | 8.8 |
| 比較例 | Nd7Pr2Y1Fe82B8 | 3.0 | 5.0 |
| | Pr10Fe84B6 | 5.0 | 7.1 |
| | Nd6Dy2Fe84B8 | 2.4 | 2.3 |
| | Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7 | 5.0 | 4.2 |
| | Pr10Fe82B6Hf2 | 7.5 | 7.0 |

【図22】

本発明の他の実験例（高温、高湿試験）

| | 組 成 | リボン厚み (μ m) | 80℃ 95%の高湿、高湿下 | | |
|-----|-----------------|---------------------|----------------|--------|--------|
| | | | 120hrs | 240hrs | 480hrs |
| 本発明 | Nd10Fe80B6C2Hf2 | 50 | 錆無 | 錆無 | 錆無 |
| | | 25 | 錆無 | 錆無 | 点錆有 |
| 参考例 | Nd13.5Fe80.5B6 | 25 | 点錆有 | 錆多 | 錆多 |

【図 20】

本発明の他の実験例（リボン厚み）

| 周速度 (m/s) | 本 発 明 | | リボン 厚み (μm) | 比較例 1 | | 参考例 |
|--------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------|--------------------|------|
| | 2 段熱処理 | | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | |
| | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | | | | |
| 1 | 4.5 | 3.5 | 90 | 1.0 | 0.6 | 0.7 |
| 2 | 9.0 | 10.8 | 80 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
| 5 | 9.9 | 11.2 | 70 | 1.6 | 1.1 | 1.6 |
| 10 | 10.5 | 12.0 | 50 | 2.2 | 2.2 | 3.0 |
| 15 | 10.7 | 12.2 | 40 | 3.3 | 5.0 | 6.1 |
| 20 | 11.0 | 12.3 | 30 | 3.8 | 6.0 | 8.2 |
| 25 | 11.0 | 12.2 | 25 | 4.5 | 7.4 | 12.0 |
| 30 | 10.8 | 11.9 | 20 | 4.2 | 6.8 | 11.0 |
| 50 | 10.3 | 11.2 | 10 | 4.0 | 6.2 | 10.0 |

【図 21】

本発明の他の実験例（ボンド磁石）

| 周速度 (m/s) | リボン 厚み (μ m) | 充填度 (%) | 本発明 | 比較例 1 (BH) max (MGOe) | 参 考 例 (BH) max (MGOe) |
|--------------|----------------------|------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | 2 段熱処理 | | |
| | | | (BH) max (MGOe) | | |
| 1 | 90 | 89.0 | 2.4 | 0.4 | 0.5 |
| 2 | 80 | 88.9 | 7.8 | 0.7 | 0.8 |
| 5 | 70 | 88.8 | 7.9 | 0.8 | 1.2 |
| 10 | 50 | 88.9 | 8.4 | 1.5 | 2.0 |
| 15 | 40 | 87.4 | 8.3 | 3.4 | 4.3 |
| 20 | 30 | 85.2 | 7.9 | 3.9 | 6.2 |
| 25 | 25 | 83.7 | 7.6 | 4.6 | 7.4 |
| 30 | 20 | 83.0 | 7.3 | 4.2 | 7.0 |
| 50 | 10 | 80.7 | 6.8 | 3.8 | 6.0 |

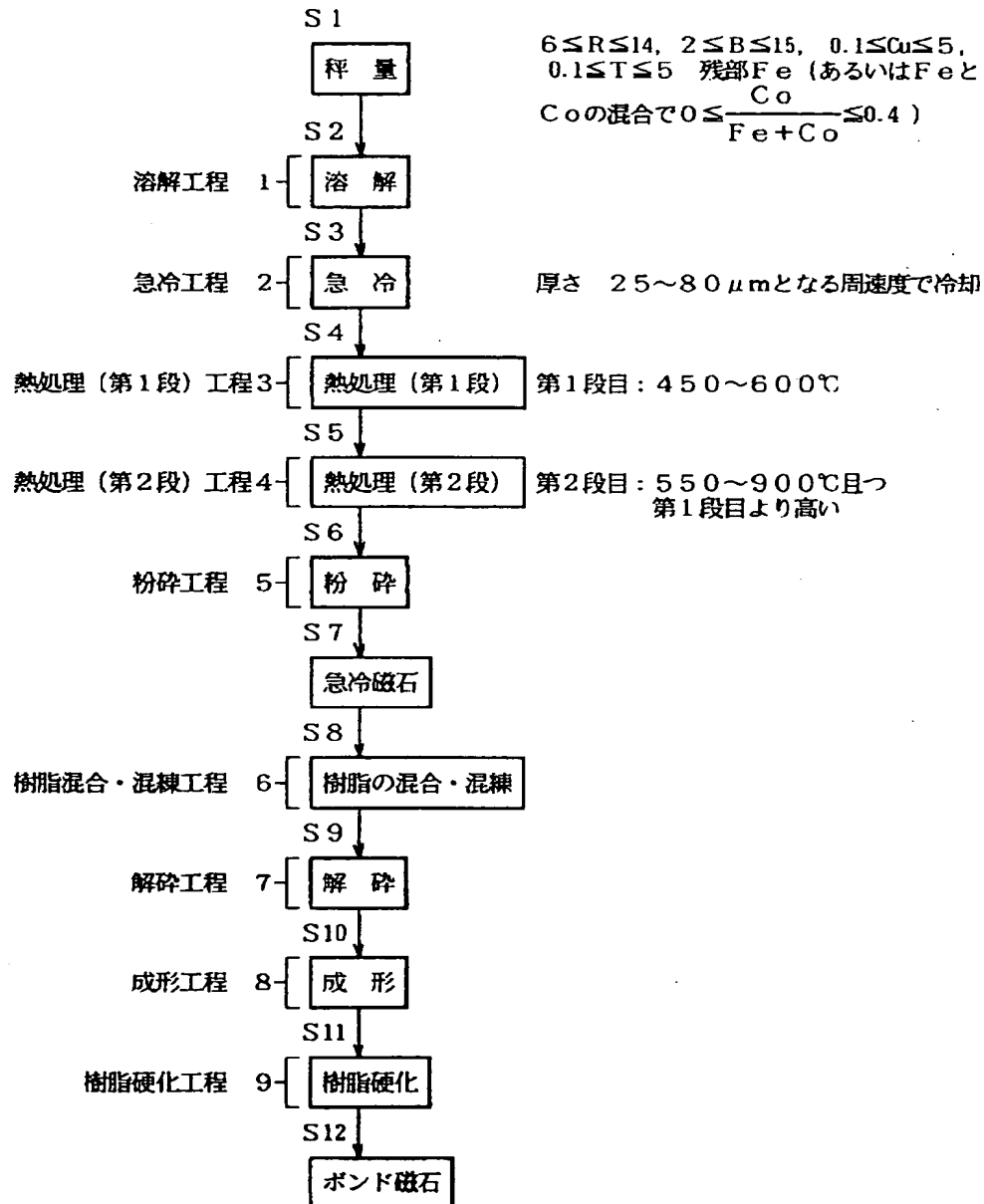
【図 28】

本発明の他の実験例（T）

| T | 磁気特性 | |
|----|-----------|-----------------|
| | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) |
| Ti | 7.2 | 10.9 |
| Zr | 8.3 | 11.0 |
| V | 7.2 | 10.8 |
| Nb | 7.9 | 11.1 |
| Ta | 7.7 | 11.0 |
| Cr | 7.1 | 10.7 |
| Mo | 7.1 | 10.9 |
| W | 7.3 | 10.7 |
| Mn | 7.0 | 10.7 |

【図23】

本発明の他の実施例構成図
(R-Fe(Co)-B-Cu-T)



【図 24】

本発明の他の実験例 (Nd)

| | Ndの含有量 (at%) | 本 発 明 | | 比較例 (Cu+Tなし) | |
|-------|-----------------|-----------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) |
| 範 囲 外 | 5.0 | 1.3 | 1.3 | 1.0 | 0.6 |
| 範 囲 内 | 6.0 | 5.9 | 8.2 | 1.1 | 1.1 |
| | 7.0 | 6.3 | 9.6 | 1.2 | 1.3 |
| | 8.0 | 6.9 | 9.9 | 1.6 | 2.3 |
| | 9.0 | 7.6 | 11.0 | 3.0 | 4.7 |
| | 10.0 | 7.6 | 11.0 | 4.5 | 7.4 |
| | 11.0 | 8.1 | 10.8 | 5.7 | 9.0 |
| | 12.0 | 9.9 | 10.7 | 7.1 | 10.0 |
| | 14.0 | 16.0 | 10.7 | 14.4 | 10.5 |
| 範 囲 外 | 15.0 | 17.0 | 8.5 | 18.5 | 9.0 |

【図 25】

本発明の他の実験例 (B)

| | B の含有量 (at%) | 本 発 明 | | 比較例 (Cu+Tなし) | |
|-------|-----------------|-----------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) | iHc (kOe) | (BH) _{max} (MG0e) |
| 範 囲 外 | 1.0 | 0.6 | 1.1 | 0.5 | 0.2 |
| 範 囲 内 | 2.0 | 6.8 | 8.9 | 1.2 | 1.3 |
| | 4.0 | 7.0 | 10.6 | 4.0 | 6.1 |
| | 6.0 | 7.6 | 11.0 | 4.5 | 7.4 |
| | 8.0 | 7.9 | 10.8 | 4.8 | 7.4 |
| | 10.0 | 7.4 | 9.5 | 4.6 | 7.0 |
| | 15.0 | 6.0 | 7.2 | 2.5 | 3.0 |
| 範 囲 外 | 16.0 | 2.4 | 2.8 | 1.5 | 1.5 |

【図 26】

本発明の他の実験例 (Cu)

| | Cuの含有量 (at%) | 磁気特性 | | |
|-----|-----------------|-----------|-----------------|---|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | |
| 範囲外 | 0 | 6.9 | 7.6 | ① |
| 範囲内 | 0.1 | 7.2 | 10.2 | |
| | 0.5 | 7.4 | 10.6 | |
| | 1.0 | 7.6 | 11.0 | |
| | 2.0 | 7.6 | 11.0 | |
| | 3.0 | 7.4 | 10.6 | |
| | 5.0 | 7.0 | 9.2 | |
| 範囲外 | 6.0 | 3.0 | 3.8 | |

【図 29】

本発明の他の実験例 (Co)

| | Coの含有量 w | 磁気特性 | |
|-----|-------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MGoe) |
| 範囲内 | 0.0 | 7.6 | 11.0 |
| | 0.05 | 7.6 | 11.1 |
| | 0.1 | 7.9 | 11.5 |
| | 0.2 | 7.9 | 11.3 |
| | 0.3 | 7.6 | 10.5 |
| | 0.4 | 7.2 | 9.9 |
| 範囲外 | 0.5 | 5.1 | 7.2 |

【図 41】

本発明の他の実験例 (T)

| T | 磁気特性 | | |
|----|-----------|---------|-----------------|
| | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MGoe) |
| Ti | 9.6 | 8.7 | 12.8 |
| Zr | 11.0 | 8.5 | 13.0 |
| V | 9.6 | 8.6 | 13.0 |
| Nb | 10.6 | 8.5 | 13.1 |
| Ta | 10.5 | 8.6 | 13.2 |
| Cr | 9.3 | 8.7 | 12.6 |
| Mo | 9.5 | 8.6 | 12.8 |
| W | 9.8 | 8.6 | 12.8 |
| Mn | 9.2 | 8.8 | 12.4 |

【図30】

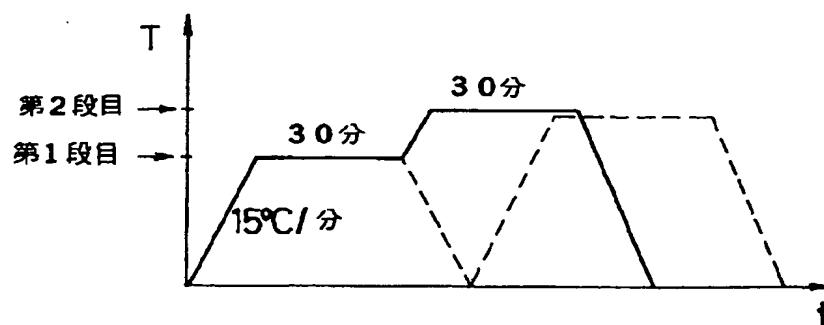
本発明の他の実験例（熱処理）

(a)

| | 熱処理温度 | | 磁気特性 (BH) _{max} (MGOe) |
|------------------|-------|--------|------------------------------------|
| | 1 段目 | 2 段目 | |
| 本 発 明 | 450.0 | 550.0 | 11.8 |
| | 450.0 | 700.0 | 12.4 |
| | 500.0 | 700.0 | 12.7 |
| | 550.0 | 800.0 | 12.4 |
| | 450.0 | 900.0 | 11.3 |
| | 600.0 | 700.0 | 12.4 |
| 比 較 例 1 | 350.0 | 700.0 | 11.0 |
| | 650.0 | 700.0 | 10.8 |
| | 400.0 | 500.0 | 8.1 |
| | 550.0 | 1000.0 | 3.0 |
| | 無し | 550.0 | 10.6 |
| | 無し | 700.0 | 11.0 |
| 比較例2 (Cu+Tなし) | 500.0 | 700.0 | 7.2 |
| | 無し | 700.0 | 7.4 |

③

(b) 熱処理の加熱曲線例



【図 3 1】

本発明の他の実験例（組成）

| | 組成 | 磁気特性 | |
|-----------------|--------------------------|-----------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | (BH) max (MGOe) |
| 本発明 | Pr10Fe81B6Cu1Hf2 | 8.5 | 12.3 |
| | Nd8Pr2Fe81B6Cu1Hf2 | 8.1 | 12.4 |
| | Nd8Ce2Fe81B6Cu1Hf2 | 6.4 | 10.7 |
| | Nd7Pr2Y1Fe81B6Cu1Hf1Ti1 | 7.1 | 11.8 |
| | Nd6Dy2Fe81B8Cu1Nb2 | 8.1 | 9.8 |
| | Nd8Gd2Fe81B6Cu1Zr1Cr1 | 6.8 | 9.8 |
| | Nd7Tb2Fe81B7Cu1Mo1Ta1 | 8.9 | 10.1 |
| | Nd10Pr1Fe80B6Cu1V1W1 | 8.5 | 12.4 |
| | Nd8Pr2Fe76Co5B6Cu1Ta2 | 8.1 | 12.8 |
| | Nd9Dy1Y1Fe69Co10B7Cu1Mn2 | 8.8 | 9.7 |
| 比較例 (Cu+Tなし) | Nd7Pr2Y1Fe82B8 | 3.0 | 5.0 |
| | Pr10Fe83B6Cu1 | 4.3 | 6.1 |
| | Nd6Dy2Fe84B8 | 2.4 | 2.3 |
| | Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7 | 5.0 | 4.2 |
| | Pr10Fe82B6Hf2 | 7.5 | 7.0 |

【図 3 4】

本発明の他の実験例（高温、高湿試験）

| | 組 成 | リボン厚み (μ m) | 80℃ 95%の高温、高湿下 | | |
|-----|------------------|---------------------|----------------|--------|--------|
| | | | 120hrs | 240hrs | 480hrs |
| 本発明 | Nd10Fe81B6Cu1Hf2 | 50 | 錆無 | 錆無 | 錆無 |
| | | 25 | 錆無 | 錆無 | 点錆有 |
| 参考例 | Nd13.5Fe80.5B6 | 25 | 点錆有 | 錆多 | 錆多 |

【図 3 2】

本発明の他の実験例（リボン厚み）

| 周速度 (m/s) | 本 発 明 | | リボン 厚み (μ m) | 比較例 1 | | 参考例 |
|--------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------|--------------------|------|
| | 2 段 熱 処 理 | | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | |
| | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | | | | |
| 1 | 1.8 | 3.0 | 90 | 1.0 | 0.6 | 0.7 |
| 2 | 7.0 | 11.3 | 80 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
| 5 | 7.1 | 11.4 | 70 | 1.6 | 1.1 | 1.6 |
| 10 | 7.4 | 12.4 | 50 | 2.2 | 2.2 | 3.0 |
| 15 | 7.6 | 12.7 | 40 | 3.3 | 5.0 | 6.1 |
| 20 | 7.8 | 12.7 | 30 | 3.8 | 6.0 | 8.2 |
| 25 | 7.8 | 12.7 | 25 | 4.5 | 7.4 | 12.0 |
| 30 | 7.6 | 12.4 | 20 | 4.2 | 6.8 | 11.0 |
| 50 | 7.5 | 11.9 | 10 | 4.0 | 6.2 | 10.0 |

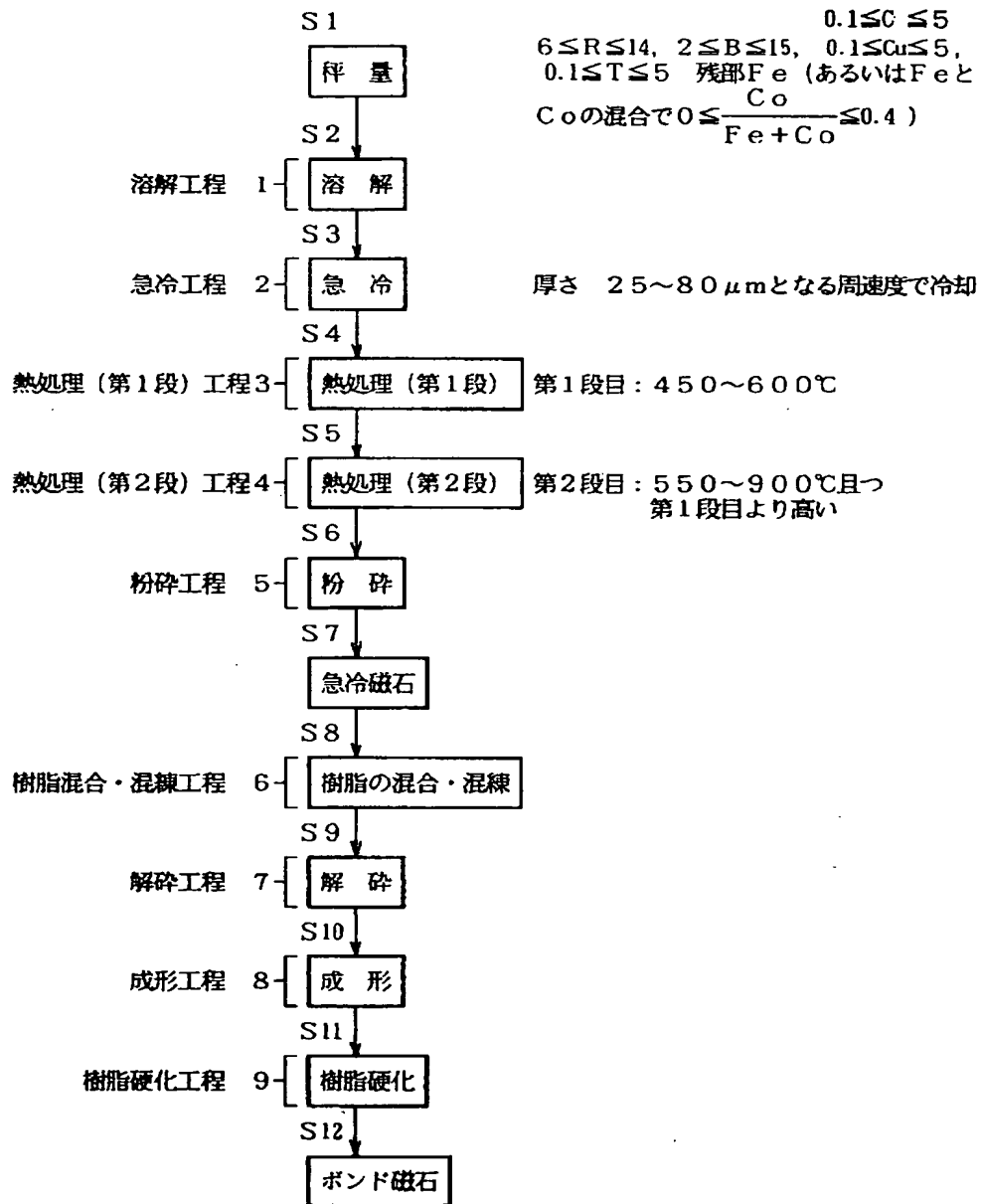
【図 3 3】

本発明の他の実験例（ボンド磁石）

| 周速度 (m/s) | リボン 厚み (μ m) | 充填度 (%) | 本発明 | 比較例 1 (BH) max (MG0e) | 参 考 例 (BH) max (MG0e) |
|--------------|----------------------|------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | 2 段 熱 処 理 | | |
| | | | (BH) max (MG0e) | | |
| 1 | 90 | 89.0 | 2.0 | 0.4 | 0.5 |
| 2 | 80 | 88.9 | 8.0 | 0.7 | 0.8 |
| 5 | 70 | 88.8 | 8.0 | 0.8 | 1.2 |
| 10 | 50 | 88.9 | 8.7 | 1.5 | 2.0 |
| 15 | 40 | 87.4 | 8.6 | 3.4 | 4.3 |
| 20 | 30 | 85.2 | 8.2 | 3.9 | 6.2 |
| 25 | 25 | 83.7 | 7.9 | 4.6 | 7.4 |
| 30 | 20 | 83.0 | 7.6 | 4.2 | 7.0 |
| 50 | 10 | 80.7 | 7.1 | 3.8 | 6.0 |

【図35】

本発明の他の実施例構成図
(R-Fe(Co)-B-C-Cu-T)



【図 36】

本発明の他の実験例 (Nd)

| | Ndの含有量 (at%) | 本 発 明 | | | 比較例 (C+Cu+Tなし) | | |
|-----|-----------------|-----------|---------|--------------------|----------------|---------|--------------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) |
| 範囲外 | 5.0 | 1.8 | 6.0 | 2.4 | 1.0 | 3.0 | 0.6 |
| 範囲内 | 6.0 | 7.0 | 8.3 | 9.1 | 1.1 | 4.9 | 1.1 |
| | 7.0 | 7.8 | 8.6 | 10.6 | 1.2 | 5.1 | 1.3 |
| | 8.0 | 8.7 | 8.8 | 11.5 | 1.6 | 6.0 | 2.3 |
| | 9.0 | 9.8 | 8.7 | 12.9 | 3.0 | 7.3 | 4.7 |
| | 10.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 | 4.5 | 8.2 | 7.4 |
| | 11.0 | 11.0 | 8.4 | 12.0 | 5.7 | 8.1 | 9.0 |
| | 12.0 | 12.3 | 8.2 | 12.0 | 7.1 | 7.8 | 10.0 |
| | 14.0 | 18.0 | 8.0 | 11.7 | 14.4 | 7.6 | 10.5 |
| 範囲外 | 15.0 | 18.5 | 7.0 | 8.7 | 18.5 | 7.1 | 9.0 |

②

【図 37】

本発明の他の実験例 (B)

| | Bの含有量 (at%) | 本 発 明 | | | 比較例 (C+Cu+Tなし) | | |
|-----|----------------|-----------|---------|--------------------|----------------|---------|--------------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) |
| 範囲外 | 1.0 | 1.2 | 6.0 | 1.1 | 0.6 | 2.0 | 0.2 |
| 範囲内 | 2.0 | 8.8 | 8.3 | 9.6 | 1.2 | 5.0 | 1.3 |
| | 4.0 | 9.1 | 8.7 | 13.0 | 4.0 | 7.8 | 6.3 |
| | 6.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 | 4.5 | 8.2 | 7.4 |
| | 8.0 | 10.5 | 8.4 | 12.2 | 4.8 | 8.0 | 7.4 |
| | 10.0 | 9.6 | 8.1 | 11.3 | 4.6 | 7.2 | 7.0 |
| | 15.0 | 7.0 | 7.0 | 8.4 | 2.5 | 5.8 | 3.0 |
| 範囲外 | 16.0 | 3.0 | 6.4 | 3.3 | 1.5 | 5.0 | 1.5 |

【図38】

本発明の他の実験例(C)

| | Cの含有量 (at%) | 磁気特性 | | |
|-----|----------------|-----------|---------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) |
| 範囲外 | 0 | 7.6 | 8.7 | 11.0 |
| 範囲内 | 0.1 | 8.8 | 8.7 | 11.8 |
| | 0.5 | 9.5 | 8.7 | 12.7 |
| | 1.0 | 9.9 | 8.6 | 13.0 |
| | 2.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 |
| | 3.0 | 10.5 | 8.5 | 12.4 |
| | 5.0 | 8.7 | 8.3 | 11.2 |
| 範囲外 | 6.0 | 4.6 | 6.5 | 4.3 |

【図39】

本発明の他の実験例(Hf)

| | Hfの含有量 (at%) | 磁気特性 | | |
|-----|-----------------|-----------|---------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) |
| 範囲外 | 0 | 4.5 | 7.9 | 6.0 |
| 範囲内 | 0.1 | 8.3 | 8.4 | 10.6 |
| | 0.5 | 9.3 | 8.6 | 12.0 |
| | 1.0 | 9.8 | 8.7 | 12.8 |
| | 2.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 |
| | 3.0 | 9.7 | 8.4 | 12.2 |
| | 5.0 | 8.8 | 8.0 | 10.6 |
| 範囲外 | 6.0 | 4.8 | 6.0 | 4.0 |

【図 40】

本発明の他の実験例 (Cu)

| | Cuの含有量 (at%) | 磁気特性 | | |
|-----|-----------------|-----------|---------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MGoe) |
| 範囲外 | 0 | 11.0 | 8.2 | 10.5 |
| 範囲内 | 0.1 | 10.8 | 8.5 | 12.0 |
| | 0.5 | 10.2 | 8.7 | 12.8 |
| | 1.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 |
| | 2.0 | 9.7 | 8.6 | 13.0 |
| | 3.0 | 9.0 | 8.5 | 12.2 |
| | 5.0 | 8.1 | 8.3 | 11.2 |
| 範囲外 | 6.0 | 3.5 | 7.2 | 4.0 |

【図 42】

本発明の他の実験例 (Co)

| | Coの含有量 w | 磁気特性 | | |
|-----|-------------|-----------|---------|-----------------|
| | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MGoe) |
| 範囲内 | 0.0 | 10.2 | 8.6 | 13.0 |
| | 0.05 | 10.5 | 8.6 | 13.0 |
| | 0.1 | 10.5 | 8.6 | 13.2 |
| | 0.2 | 10.8 | 8.7 | 13.0 |
| | 0.3 | 10.2 | 8.4 | 12.0 |
| | 0.4 | 9.5 | 8.2 | 11.6 |
| 範囲外 | 0.5 | 6.1 | 7.2 | 7.4 |

【図43】

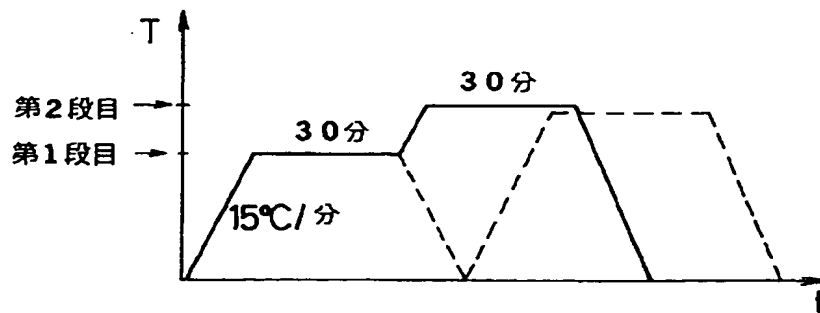
本発明の他の実験例（熱処理）

(a)

| | 熱処理温度 | | 磁気特性 |
|-------------------------|-------|--------|-----------------|
| | 1 段目 | 2 段目 | (BH) max (MGOe) |
| 本 発 明 | 450.0 | 550.0 | 13.2 |
| | 450.0 | 700.0 | 14.6 |
| | 500.0 | 700.0 | 14.9 |
| | 550.0 | 800.0 | 14.6 |
| | 450.0 | 900.0 | 13.9 |
| | 600.0 | 700.0 | 14.5 |
| 比 較 例 1 | 350.0 | 700.0 | 12.9 |
| | 650.0 | 700.0 | 12.6 |
| | 400.0 | 500.0 | 9.2 |
| | 550.0 | 1000.0 | 3.0 |
| | 無し | 550.0 | 12.0 |
| | 無し | 700.0 | 13.0 |
| | 無し | 900.0 | 12.2 |
| 比較例2 (C+Cu+Hf なし) | 500.0 | 700.0 | 7.2 |
| | 無し | 700.0 | 7.4 |

③

(b) 熱処理の加熱曲線例



【図 4 4】

本発明の他の実験例（組成）

| | 組成 | 磁気特性 | | |
|------------------|----------------------------|------------|---------|-----------------|
| | | ilic (kOe) | Br (kG) | (BH) max (MG0e) |
| 本発明 | Pr10Fe79B6C2Cu1Hf2 | 11.7 | 8.4 | 13.6 |
| | Nd8Pr2Fe79B6C2Cu1Hf2 | 10.9 | 8.5 | 14.2 |
| | Nd8Ce2Fe79B6C2Cu1Hf2 | 8.6 | 8.3 | 13.2 |
| | Nd7Pr2Y1Fe79B6C2Cu1Hf1Ti1 | 9.5 | 8.3 | 13.4 |
| | Nd6Dy2Fe79B8C2Cu1Nb2 | 10.8 | 7.5 | 11.2 |
| | Nd8Gd2Fe79B6C2Cu1Zr1Cr1 | 9.1 | 7.7 | 11.7 |
| | Nd7Tb2Fe79B7C2Cu1Mo1Ta1 | 11.0 | 7.5 | 11.4 |
| | Nd10Pr1Fe78B6C2Cu1V1W1 | 12.0 | 8.4 | 13.6 |
| | Nd8Pr2Fe74Co5B6C2Cu1Ta2 | 11.0 | 8.6 | 14.7 |
| | Nd9Dy1Y1Fe67Co10B7C2Cu1Mn2 | 12.2 | 7.2 | 10.5 |
| 比較例 (C+Cu+Ti) | Nd7Pr2Y1Fe82B8 | 3.0 | 7.0 | 5.0 |
| | Pr10Fe83B6Cu1 | 4.3 | 8.0 | 6.1 |
| | Nd6Dy2Fe84B8 | 2.4 | 5.1 | 2.3 |
| | Nd9Dy1Y1Fe72Co10B7 | 5.0 | 6.9 | 4.2 |
| | Pr10Fe82B6Hf2 | 7.5 | 7.6 | 7.0 |

【図 4 7】

本発明の他の実験例（高温、高湿試験）

| | 組 成 | リボン厚み (μ m) | 80℃ 95%の高温、高湿下 | | |
|-----|--------------------|---------------------|----------------|--------|--------|
| | | | 120hrs | 240hrs | 480hrs |
| 本発明 | Nd10Fe79B6C2Cu1Hf2 | 50 | 錆無 | 錆無 | 錆無 |
| | | 25 | 錆無 | 錆無 | 点錆有 |
| 参考例 | Nd13.5Fe80.5B6 | 25 | 点錆有 | 錆多 | 錆多 |

【図45】

本発明の他の実験例（リボン厚み）

| 周速度 (m/s) | 本 発 明 | | リボン 厚み (μ m) | 比較例 1 (C+Cu+Hfなし) | | 参考例 (C+Cu+Hf なし) |
|--------------|--------------|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|------------------------|
| | 2 段 熱 処 理 | | | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | |
| | iHc (kOe) | (BH) max (MG0e) | | | | |
| 1 | 3.0 | 3.0 | 90 | 1.0 | 0.6 | 0.7 |
| 2 | 8.0 | 13.5 | 80 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
| 5 | 9.2 | 14.0 | 70 | 1.6 | 1.1 | 1.6 |
| 10 | 10.0 | 14.6 | 50 | 2.2 | 2.2 | 3.0 |
| 15 | 10.6 | 15.0 | 40 | 3.3 | 5.0 | 6.1 |
| 20 | 10.8 | 14.8 | 30 | 3.8 | 6.0 | 8.2 |
| 25 | 10.8 | 14.9 | 25 | 4.5 | 7.4 | 12.0 |
| 30 | 10.2 | 14.2 | 20 | 4.2 | 6.8 | 11.0 |
| 50 | 9.6 | 13.5 | 10 | 4.0 | 6.2 | 10.0 |

【図46】

本発明の他の実験例（ボンド磁石）

| 周速度 (m/s) | リボン 厚み (μm) | 充填度 (%) | 本発明 | 比較例1 | 参 考 例 |
|--------------|-----------------------------|------------|--------------------|------|-------|
| | | | 2 段 熱 処 理 | | |
| | | | (BH) max (MG0e) | | |
| 1 | 90 | 89.0 | 1.9 | 0.4 | 0.5 |
| 2 | 80 | 88.9 | 9.5 | 0.7 | 0.8 |
| 5 | 70 | 88.8 | 9.9 | 0.8 | 1.2 |
| 10 | 50 | 88.9 | 10.3 | 1.5 | 2.0 |
| 15 | 40 | 87.4 | 10.1 | 3.4 | 4.3 |
| 20 | 30 | 85.2 | 9.6 | 3.9 | 6.2 |
| 25 | 25 | 83.7 | 9.3 | 4.6 | 7.4 |
| 30 | 20 | 83.0 | 8.7 | 4.2 | 7.0 |
| 50 | 10 | 80.7 | 8.1 | 3.8 | 6.0 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 38/10

H 0 1 F 1/08

THIS PAGE BLANK (USPTO)